

Universidad Nacional de Ingeniería

FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA
Y MANUFACTURERA



**“ Evaluación Técnico - Económico de la Sustitución
del Antioxidante Etoxiquina
(6 - Etoxi - 1, 2, dihidro, 2 - 2 - 4 - Trimetilquinoleína)
por el Antioxidante Sinergista Oxyking - Súper, en la
Conservación de la Harina de Pescado ”**

T E S I S

PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE:
INGENIERO QUIMICO

ELISA MEDINA DELGADO

LIMA PERU 1989

EVALUACION TECNICO - ECONOMICA DE LA SUSTITUCION
DEL ANTIOXIDANTE ETOXIQUINA
(6-ETOXI-1,2, dihidro, 2-2-4- TRIMETILQUINOLEINA)
POR EL ANTIOXIDANTE SINERGISTA OXIKING - SUPER , EN
LA CONSERVACION DE LA HARINA DE PESCADO.

INDICE

CAPITULO I RESUMEN Y CONCLUSIONES

- 1.1 Resumen
- 1.2 Conclusiones

CAPITULO II IMPORTANCIA DEL USO DE LOS ANTIOXIDANTES

- 2.1 La harina de pescado y su conservación
 - 2.1.1 Calidad de la Materia Prima
 - 2.1.2 Harina de Pescado
- 2.2 Producción de la Harina de Pescado
 - 2.2.1 Proceso de obtención de la harina de pescado
 - 2.2.2 Diagrama de flujo del proceso
 - 2.2.3 Volúmenes de Producción
- 2.3 La Oxidación de las grasas y sus consecuencias en la conservación de la harina de pescado.
 - 2.3.1 Oxidación de las grasas
 - 2.3.2 Consecuencias en la conservación de la harina de pescado.

CAPITULO III : ANTIOXIDANTES

- 3.1 Antioxidantes, características y clasificación.
 - 3.1.1 Definición de Antioxidantes.
 - 3.1.2 Características de los Antioxidantes.
 - 3.1.3 Clasificación de los Antioxidantes.

- 3.2 Función de los Antioxidantes - Efecto Sinergista.
 - 3.2.1 Función de los Antioxidantes
 - 3.2.2 Efecto de los Antioxidantes sinergistas.

- 3.3 Aplicaciones de los Antioxidantes.
 - 3.3.1 En la industria de la harina de pescado.
 - 3.3.2 En la industria alimentaria.
 - 3.3.3 En otras industrias.

- 3.4 Teorías que explican el fenómeno de oxidación

CAPITULO IV EVALUACION DE LA EFICIENCIA DE LOS ANTIOXIDANTES EN HARINA DE PESCADO.

- 4.1 Introducción
- 4.2 Ensayo para la evaluación del coeficiente de oxidación en harina de pescado.
- 4.3 Métodos para la evaluación de Antioxidantes en harina de pescado.
 - 4.3.1 Método Fluorométrico para la determinación del remanente de etoxiquina.
 - 4.3.2 Método colorimétrico para la determinación de remanente de Butilhidroxitolueno(B.H.T.)

4.4 Otros métodos y ensayos complementarios.

4.4.1 Ensayos para la evaluación de la rancidez de una grasa.

4.4.2 Ensayo para la determinación del contenido de Licitina.

CAPITULO V ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA EVALUACION

5.1 Fundamento del estudio.

5.2 Procedimiento operativo - metodología empleada.

5.2.1 Etapas experimentales.

5.2.1.1 Ajuste de la longitud de onda apropiada.

5.2.1.2 Prueba de la estabilidad del color.

5.2.1.3 Estandarización de la curva patrón.

5.2.1.4 Aplicación del método a muestras experimentales.

Preparación de las muestras.

Extracción de la grasa

Desarrollo colorimétrico.

Lecturas.

5.2.1.5 Reproducibilidad del método.

5.2.1.6 Aplicación del método a muestras reales.

5.2.2 Equipos y materiales empleados.

5.2.3 Reactivos utilizados.

5.3 Resultados del estudio experimental

5.4 Observaciones y discusión de resultados.

CAPITULO VI EVALUACION ECONOMICA

6.1 Consumo de Antioxidantes.

6.1.1 Consumo histórico de Antioxidantes

Período 1984 - 1988.

6.1.2 Proyecciones de consumo

Período 1989 - 1993.

6.2 Precios de Antioxidantes

6.2.1 Precios históricos de Antioxidantes

Período 1984 - 1988

6.2.2 Proyecciones de Precios

Período 1989 - 1993.

6.2.3 Ahorro por diferencia de precios.

6.3 Ahorro de divisas por sustitución

6.3.1 Ahorro potencial de divisas por sustitución

Período 1987 - 1988

6.3.2 Ahorro proyectado de divisas por sustitución

Período 1989 - 1993.

ANEXO No 1

Normas y Técnicas de Análisis.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

CAPITULO I

RESUMEN Y CONCLUSIONES

1.1 RESUMEN

Considerando la importancia del empleo de los Antioxidantes, en la industria de producción de harina de pescado dentro del sector productivo nacional, se realiza el presente trabajo, con el fin de contribuir a encontrar alternativas en el uso de nuevos Antioxidantes que, con propiedades óptimas, permitan a los empresarios peruanos obtener mejores rentabilidades, así como el ahorro de divisas por parte del estado.

El presente estudio es una evaluación técnico-económica, en el que se ha considerado diferentes aspectos del tema resaltando en cada capítulo los puntos más importantes del tema ANTIOXIDANTES.

En el capítulo "Importancia del uso de los Antioxidantes" se consideran aspectos generales de la industria de la harina de pescado, a fin de conocer como se ha desarrollado la -

industria pesquera en nuestro país; así como el proceso de producción para la obtención de la harina de pescado y finalmente conocer las consecuencias de la oxidación de las grasas en la conservación de ésta.

En el capítulo tercero se trata especialmente el tema - Antioxidantes, sus características, aplicaciones en diversos tipos de industrias y la función de estos, analizando los nuevos criterios y efectos sinérgicos (es decir características que tienen ciertas sustancias, que en combinación con otras dan una actividad antioxidante mucho mayor que cada una de sus actividades medidas individualmente).

Finalmente se explican otras teorías sobre los fenómenos de oxidación, de las cuales se hacen breve referencia.

En el capítulo siguiente se hace una revisión de la evaluación de la eficiencia de los antioxidantes, considerando diversos ensayos y métodos, referidos éstos a Normas Técnicas Nacionales e Internacionales, así como métodos complementarios de evaluación.

En el capítulo del "Estudio Experimental de la Evaluación", se pretende evaluar la estabilidad de la harina de pescado, considerando otros criterios de evaluación y empleando un nuevo método en el que se considera el efecto total de los antioxidantes sinergistas (específicamente para

este estudio: el OXYKING-SUPER), es decir, la acción antioxidante simple, el efecto de los sub-productos y principalmente el efecto sinérgico de éstos.

Para ello, se han realizado pruebas en muestras preparadas con el antioxidante OXYKING-SUPER, a nivel de laboratorio, para finalmente aplicar este método a muestras reales de harina de pescado, de la Empresa Nacional Pesquera (Pesca-Perú), en donde se ha venido usando, en etapa de prueba, este nuevo antioxidante sinergista OXYKING-SUPER.

Finalmente se ha considerado una evaluación económica - de la sustitución del antioxidante ETOXIQUINA, por el nuevo antioxidante sinergista OXYKING-SUPER, presentado en el capítulo correspondiente a los cuadros económicos, así como, el ahorro de divisas por sustitución.

1.2 CONCLUSIONES

A continuación se considera algunos comentarios y conclusiones que pueda aportar el presente trabajo para iniciar o continuar nuevas investigaciones en el tema y contribuir - de esta manera al desarrollo de nuestro país.

Los datos obtenidos en la etapa experimental a nivel de laboratorio, en lo referente a parámetros que llevan a la optimización del método aplicado pueden ser utiliza-

dos, con las correcciones respectivas (referente a volúmenes mayores de muestra) a nivel de planta en las empresas productoras de harina de pescado.

En el presente trabajo se considera como única prueba de la estabilidad a la oxidación de la harina de pescado, el empleo de la prueba de absorción de oxígeno (Bomba de oxígeno), la que debe ser tomada en cuenta por la entidad pública certificadora correspondiente, a fin de poder evaluar correctamente, otros tipos de antioxidante, diferente a la ETOXIQUINA, tal como el nuevo antioxidante sinergista OXYKING-SUPER.

Por ser el Perú un productor respetable a nivel mundial en lo que a producción de harina de pescado se refiere, forma parte de la agrupación IMCO. (Inter Governmental Maritime Consultive Organization), y se debe tomar en cuenta en futuras conversaciones (con los países miembros), el incluir en el reglamento y acápite correspondiente (embarques de carga peligrosa), la consideración de que "todo embarque de harina de pescado debe superar la prueba de absorción de oxígeno (Bomba de oxígeno)", única prueba de la estabilidad a la oxidación, a fin de evitar pérdidas por combustión en el producto.

El empleo de este nuevo antioxidante sinergista OXYKING-SUPER, a nivel de "prueba", fue utilizada por la Empre

sa Nacional Pesquera S.A. (Pesca-Perú) en el año 1987 - con 1000 toneladas de harina de pescado, y en el año 1988 con cerca de 20,000 toneladas, dándole a este nuevo antioxidante sinergista una gran confiabilidad y posibilidad de uso continuo a nivel del sector pesquero.

Siendo la reactivación económica de nuestro país, y por ende la del sector pesquero, un aspecto de importancia se debe tomar en cuenta alternativas en el uso de nuevos antioxidantes, que permitan a empresas públicas y privadas, obtener mejores rentabilidades y ahorro de divisas.

El estudio económico del presente trabajo lleva a la conclusión que el empleo de mezclas sinergistas sustituyendo a la ETOXIQUINA pura 100% tiene una importancia económica muy grande, reflejándose en un ahorro de divisas de más de 700,000 dólares anuales para una producción de más de 650,000 toneladas de harina de pescado - empleándose la mezcla sinergista 2/1 (2 partes de OXIKING-SUPER-antioxidante sinergista con una parte de ETOXIQUINA pura) datos tomados para el año 1988.

Por otro lado se ha considerado una proyección económica para el período 1989-1993 indicando un ahorro proyectado por sustitución de más de 1,500.000 dólares anuales para la dosificación que actualmente utiliza la

industria de 800 gr. de antioxidante por tonelada de harina de pescado, en un volumen de producción proyectado de 1,200.000 toneladas de harina de pescado.

CAPITULO II

IMPORTANCIA DEL USO DE LOS ANTIOXIDANTES

2.1 HARINA DE PESCADO Y SU CONSERVACION

El Perú, por su ubicación geográfica posee un litoral con condiciones especiales que hacen de su mar un emporio de especies marinas, caracterizándolo como país pesquero desde tiempos remotos.

La industria pesquera en el país se inicia con la llamada industria conservera, desarrollándose ésta notablemente en los años 50; esto dió lugar a un desarrollo incipiente de la industria de harina de pescado proveniente específicamente de los residuos de la materia prima usada en la industria de la conservería.

Posteriormente a partir del año 1951 se inicia la pesca de la anchoveta con 6,800 toneladas, empleándose ésta para la producción de harina de pescado, 10 años mas tarde, en 1961, se pescan en el litoral 4 579 000 toneladas de anchoveta, manteniéndose el país a partir de ese momento como pri -

mer productor mundial de harina de pescado; pocos años después se llega a la cifra record de 10 276 593 toneladas en el año 1971.

Paralelamente a la industria de la harina de pescado - se desarrollan otras industrias conexas como por ejemplo la industria naval en la construcción de lanchas pesqueras; la industria de cabos, redes, sacos y montaje de plantas metal-mecánicas, etc. Todo este desarrollo significó evidentemente un auge de la industria y el comercio en todo el litoral y de esta manera fueron creados muchos puertos y fábricas.

Este crecimiento de la industria inconsistente con los recursos existentes, trajo como consecuencia la crisis de la industria pesquera, lo que se evidenció con la baja en la captura de la anchoveta que se retiró del litoral. En 1973 el estado se hace cargo de toda la industria productora de harina y se crea Pesca-Perú. Se toman medidas preventivas a fin de racionalizar la capacidad instalada de esta industria con ajustes periódicos y con el objeto de llegar al punto óptimo de número de fábricas a lo largo de todo el litoral peruano.

En esta situación se buscan nuevas especies marinas con el fin de sustituir a la anchoveta y es entonces que aparecen la sardina y el jurel principalmente, y en mucha menor

proporción la caballa.

Durante los años 1976, 1977 y 1978 se reflota nuevamente la industria harinera en nuestro país, colocándose ésta - nuevamente en un sitio expectante en el mundo.

Estas nuevas especies dan además un gran impulso a la industria conservera, y otras especies como la merluza promueven la industria del pescado congelado.

Durante esta época se inician inversiones en todo el sector pesquero, y se genera la recuperación de este campo, creándose también empresas conexas, que se dedican a la crianza de langostinos, truchas, etc.

El panorama actual en nuestro país es bastante prometedor; en este campo se están desarrollando otras industrias tales como las conserveras, congelados, pisciculturas, además de la harina y aceite de pescado.

2.1.1 Calidad de la Materia Prima

La harina de pescado se obtiene de la anchoveta - (Engraulis Ringens J.), especie perteneciente a la familia Engraulidae, bastante abundante en el litoral peruano, y que constituye la base de esta industria.

La anchoveta es un pez pelágico pequeño, cuya lon

gitud varía entre 9 y 16 centímetros, siendo su composición promedio, cuando esta fresca la siguiente:

Materia seca

Materia no grasa:	Minerales	3%
	Proteínas	16% a 19%
Materia grasa:		2% a 12%
Agua:		75%

La anchoveta se presenta formando cardúmenes muy grandes, éstos permanecen relativamente estacionarios durante períodos largos. Los cardúmenes normalmente se localizan no muy lejos de la costa, lo que permite que el tiempo que transcurre entre su captura y su procesamiento, no exceda de 24 horas.

La calidad de la anchoveta varía de acuerdo a la época del año, habiéndose observado que el pescado capturado entre Setiembre y Diciembre, rinde en mayor proporción que el capturado entre Enero y Junio.

En los últimos años se han presentado en las costas peruanas otras especies similares a la anchoveta, en cuanto a su composición química, por ejemplo la sardina y otras de menor importancia tales como el jurel y la caballa; si bien es cierto que siempre existió en el Perú la sardina; debido a los cambios

climatológicos que han modificado las condiciones ecológicas del sistema del mar peruano, ésta se ha reproducido con inusitada abundancia, incrementándose su población en tal forma que se hizo imprescindible su captura.

La sardina es un pez pelágico de una longitud promedio de 30 cm., con una composición química similar a la de la anchoveta como se indicó anteriormente, su madurez sexual la alcanza a los 2 años y su captura se efectúa de noche.

2.1.2 Harina de Pescado

Se conoce con este nombre al producto industrial que se obtiene por el proceso de reducción del contenido de agua, aceite del pescado y/o partes del pescado sin agregar sustancias extrañas (salvo aquellas que tiendan a mantener la calidad original del producto), y mediante operaciones de cocción, prensado, secado y molienda.

La harina de pescado está compuesta de proteínas, grasa, cenizas, materia mineral y humedad (agua), aproximadamente en el siguiente porcentaje:

Proteína cruda	de 64 - 67%
Grasa	de 6 - 12%

Ceniza	de 12 - 16%
Humedad	de 8 - 10%

Los porcentajes de cada uno de los componentes va rían de acuerdo a la calidad de la materia prima y al equipo de reducción instalado.

Su importancia radica principalmente en el alto contenido de proteínas, las que se caracterizan por contener en su composición carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y frecuentemente azufre.

Estas proteínas están compuestas de aminoácidos en proporciones, variadas pudiendo contener hasta 23 aminoácidos diferentes. Como es de conocimiento, el cuerpo animal puede sintetizar rápidamente 12 de los 23 aminoácidos que contiene..

La harina de pescado, contiene un elevado número de aminoácidos, entre los cuales se encuentra los once aminoácidos que no pueden ser sintetizados por el cuerpo animal, el porcentaje de aminoácidos, que contiene la harina de pescado es tal, que permite formular un alimento balanceado como cualquier otra harina de origen animal o vegetal. Es más, la harina de pescado contiene cuatro aminoácidos que son: lisina, triptófano, metionina y cistina, en los cuales el res-

to de harinas vegetales ó animales son deficientes.

Además de los compuestos señalados anteriormente, la harina de pescado es excelente como fuente de energía, calcio, fósforo, trazas minerales, vitaminas y un factor no identificado de crecimiento, el cual es sumamente importante para el desarrollo y crecimiento de los animales.

Cabe mencionar que otro producto de la industria-pesquera en sí es el Aceite de Pescado; el cual es un sub producto en el proceso de reducción de la anchoveta ó sardina.

En el presente trabajo no se va a detallar fases ni procesos de obtención de este sub-producto ya que no es materia de nuestro estudio, sólo comentaremos algo al respecto.

El aceite de pescado en su estado natural es inestable y está sujeto a la oxidación, debido principalmente a la presencia de agua y sólidos, estos elementos provocan la hidrólisis del aceite almacenado, es decir el desdoblamiento de la molécula tri-glicerina y ácido graso libre, aumentando el contenido de ácidos grasos, lo que da lugar a un aumento de las pérdidas en el momento de la refinación.

La harina de pescado es un material heterogéneo, debido principalmente a la variedad de la materia prima que la origina así como por la mezcla de compuestos orgánicos e inorgánicos que contiene, es por esta razón que es sumamente necesario realizar una homogenización una vez que las muestras hayan llegado al laboratorio de control de calidad, y ésta homogenización se realizará previamente a la designación de las muestras para ensayos físicos o químicos de manera que se pueda obtener en lo posible una selección representativa de la harina muestreada.

En el anexo No. 1 se indica la Norma Técnica Nacional ITINTEC 204.035 "Harina de Pescado" - Clasificación y requisitos referencia No. 19, así como técnicas de análisis para el control de calidad de la Harina de Pescado.

2.2 PRODUCCION DE LA HARINA DE PESCADO EN EL PERU

A continuación, se indica el proceso de obtención de la harina de pescado, empleado por la Empresa Nacional Pesquera (Pesca-Perú). al final del acápite se presenta el diagrama de flujo del proceso, así como la producción de harina de pescado en el Perú a partir del año 1,984 al año 1,988, y la proyección para el período 1989-1993.

2.2.1 Proceso de obtención de la harina de pescado

En la obtención o fabricación de la harina de pescado se consideran las siguientes etapas:

1.- Captura de la Materia Prima

La captura de la materia prima (anchoveta, - sardina, jurel, caballa, etc.) se realiza con embarcaciones denominados "bolicheras", se toma este nombre por el tipo de red de cerco que emplean conocida ésta, con el nombre de "boliche".

El momento más apropiado para la captura de la anchoveta, así como de otras especies que forman la materia prima, son las primeras horas de la mañana, las embarcaciones pesqueras modifican su hora de zarpe, de acuerdo a la distancia en que se encuentran los cardúmenes siendo, para la sardina la mejor hora, las de la noche oscura.

La detección del cardúmen se efectúa visual o electrónicamente, con ayuda del informe proporcionado por el tripulante "proeri" ó por los del equipo de rastreo vertical u horizontal.

Una vez detectado al cardúmen y la dirección del mismo se prepara la maniobra para el tendido de la red. La embarcación suelta la panga motori

zada (especie de bote), la que tiene amarrada en babor, uno de los extremos de la red llamada "cubo", y describe un círculo alrededor del cardumen mientras suelta la red, regresando al punto de partida, donde se soltó la panga.

La embarcación se dedica luego a la unión de los cubos o extremos de la red, hasta formar un círculo completo, teniendo a bordo los dos extremos de la jareta (cabo que pasa a través de los anillos de metal situados a lo largo de la parte inferior de la red).

Por medio de un gancho, se procede al "jaraqueo", operación de jalar la jareta, con el fin de cerrar la red en su parte inferior y levantar los anillos a bordo, quedando el pescado encerrado en la red.

Haciendo uso del Power Block, se procede a izar la red a bordo de la embarcación, comenzando por uno de los extremos, hasta dejar encerrado en un pequeño bolsón toda la pesca capturada.

Seguidamente por medio del absorbente, se procede a bombear la captura, directamente a la bodega de la embarcación, con lo que queda finalizada la maniobra de pesca.

Estas operaciones se repiten durante el día, hasta completar la carga de la embarcación.

2.- Descarga, transporte y pesaje

Una vez ~~terminada~~ la faena de pesca, las embarcaciones se dirigen a entregar su captura a la fábrica, lo hacen por intermedio de las "chatas"-absorbentes, que se encuentran ubicados en el mar cerca de 80 metros de la playa.

Estas "chatas", son plataformas flotantes equipadas con bombas y diseñadas para succionar el pescado de las embarcaciones e impulsarlo a la fábrica, a través de tuberías de fierro de 16" de diámetro tendidas bajo el agua. El pescado es bombeado con una proporción de 2/1 (agua/pescado)

Para efectuar el bombeo del pescado, se necesita adicionarle agua, la que debe ser eliminada antes del pesaje, esto da como resultado la instalación del equipo desaguador, usándose en cada línea de descarga. Este equipo tiene un ~~desaguador~~ vibratorio y un transportador de malla, el cual entrega el pescado a la tolva pesadora de anchoveta.

Esta tolva pesadora, tiene un compartimiento doble de un metro de altura, totalmente cerrada y equipada con cierres de cuchilla, la que previamente ha sido ubicada para control del peso de la captura.

3.- Almacenamiento de la Materia Prima

Una vez pesada la materia prima, es descargada en pozos de concreto de piso inclinado, para un mejor escurrimiento del agua residual, en donde se almacena la materia prima para su procesamiento en la planta.

La capacidad de almacenamiento de los pozos, depende de la capacidad de procesamiento de la planta.

4.- Cocinado

De los pozos de almacenamiento, el pescado es transportado a las cocinas por medio de gusanos helicoidales o rastras. El cocinado se realiza con vapor, usándose el sistema mixto, es decir vapor directo o indirecto, alcanzándose una temperatura de 95^o a 100^oC.

El cocinado tiene por objeto, coagular las -

proteínas para permitir su tratamiento posterior en las prensas y romper la pared de las células - para dejar que el aceite pueda ser eliminado en la etapa de prensado.

El trabajo en los cocinadores es contínuo, siendo el tiempo de permanencia en los mismos entre 10 y 15 minutos.

5.- Prensado

El pescado cocinado es alimentado a uno de los tambores rotativos construídos exteriormente con planchas de huecos, con el objeto de reducir la parte líquida favoreciendo de este modo el prensado posterior.

La operación de prensado, es una de las fases más importantes y se lleva a cabo en prensas de doble tornillo.

La prensa consiste en dos tornillos de construcción sólida, alojados en una caja, cuya superficie exterior está formado por mallas con huecos pequeños.

El tornillo varía de peso y de diámetro con el objeto de admitir un volumen alto de carga,

con lo que efectúa una compresión de la carga contra la malla exterior, permitiendo la fuga de caldo a través de los huecos de las mallas, obteniéndose 52% de humedad. Extrayéndose aproximadamente el 70% de agua y aceite o caldo de prensa.

Con resúmen podríamos decir que en la etapa del prensado se elimina el líquido y se forman los sólidos obteniéndose dos productos: uno el queque de prensa, y el otro el caldo de prensa.

6.- Recuperación de sólidos

El caldo de prensa, proveniente de los tambores rotativos y de las prensas (70% del pescado - cocinado) contiene sólidos en suspensión, aceite y agua. A fin de recuperar los sólidos en suspensión; el caldo de prensa, pasa a través de máquinas centrífugas horizontales denominados "separadoras".

El producto sólido recuperado denominado queque de separadoras, contiene residuos de aceite y agua, siendo la humedad promedio de este producto de 64%, el queque de separadoras es alimentado junto con el queque de prensas en el pre-secador.

7.- Recuperación del aceite

El caldo de separadoras que se calienta hasta una temperatura de 95°C , se alimenta a las máquinas denominadas "centrífugas", de donde se obtienen dos productos, el primero es el aceite y el segundo el agua de cola, la que contiene sólidos en suspensión, aceite y agua.

El aceite obtenido se almacena para su venta posterior.

8.- Tratamiento del agua de cola

El agua de cola, obtenida en la etapa anterior, se calienta a 100°C y se alimenta a evaporadores triples, en donde se concentra hasta obtener un producto denominado "Concentrado de agua de Cola", el que contiene 45% de sólidos totales.

El concentrado obtenido se almacena en tanques, de los cuales se alimenta por medio de bombas, a la línea que sale del pre-secador.

9.- Secado

El secado se efectúa por el sistema en

serie, haciendo uso de dos secadores.

Cada secador consta de una cámara de combustión, un cilindro rotativo giratorio y un extractor de gases.

El objeto del secado, es reducir el contenido de humedad del queque, para obtener un producto final, con un contenido de humedad entre 8 y 10%.

El queque de entrada al pre-secador o primer secador, constituido por el queque de prensa y el de separadores, con un contenido promedio de humedad de 55%, es secado aprovechando el calor sensible de los gases de combustión y el exceso de aire caliente, hasta obtener un producto final en esta primera etapa, con un contenido de humedad de 32%.

El producto del primer secador, se mezcla con el 100% del concentrado de agua de cola, obteniéndose un producto final con un contenido de humedad de más o menos 38% humedad con lo que ingresa al post-secador o segundo-secador, en donde el contenido de humedad se reduce a 8-10%.

La temperatura de los gases, a la entrada de

ambos secadores, no excede de 500°C, saliendo los mismos a 85°C.

10.- Molienda

Con la finalidad de reducir y uniformizar el tamaño de las partículas de harina, el producto - que sale del segundo secador, se alimenta a dos - molinos horizontales de martillos, los cuales giran entre 1 000 a 1 800 r.p.m.

Para no sobrecargar a dichas máquinas, previamente se realiza una clasificación del producto en máquinas llamadas zarandas, alimentándose a los molinos las partículas gruesas.

11.- Transporte Neumático

De los molinos (con partículas gruesas) y de las zarandas(partículas finas), la harina se alimenta a los ventiladores centrífugos, que transportan la harina hasta la zona de ensaque, estos ventiladores sirven además, como enfriadores debido al gran volumen de aire que utilizan, enfriándola durante todo el recorrido.

12.- Ensaque

La harina transportada por los ventiladores, se colecta en dos ciclones, de los que se alimenta a un transportador (gusano helicoidal), el que a su vez alimenta ésta a un equipo denominado "dosificador de antioxidante".

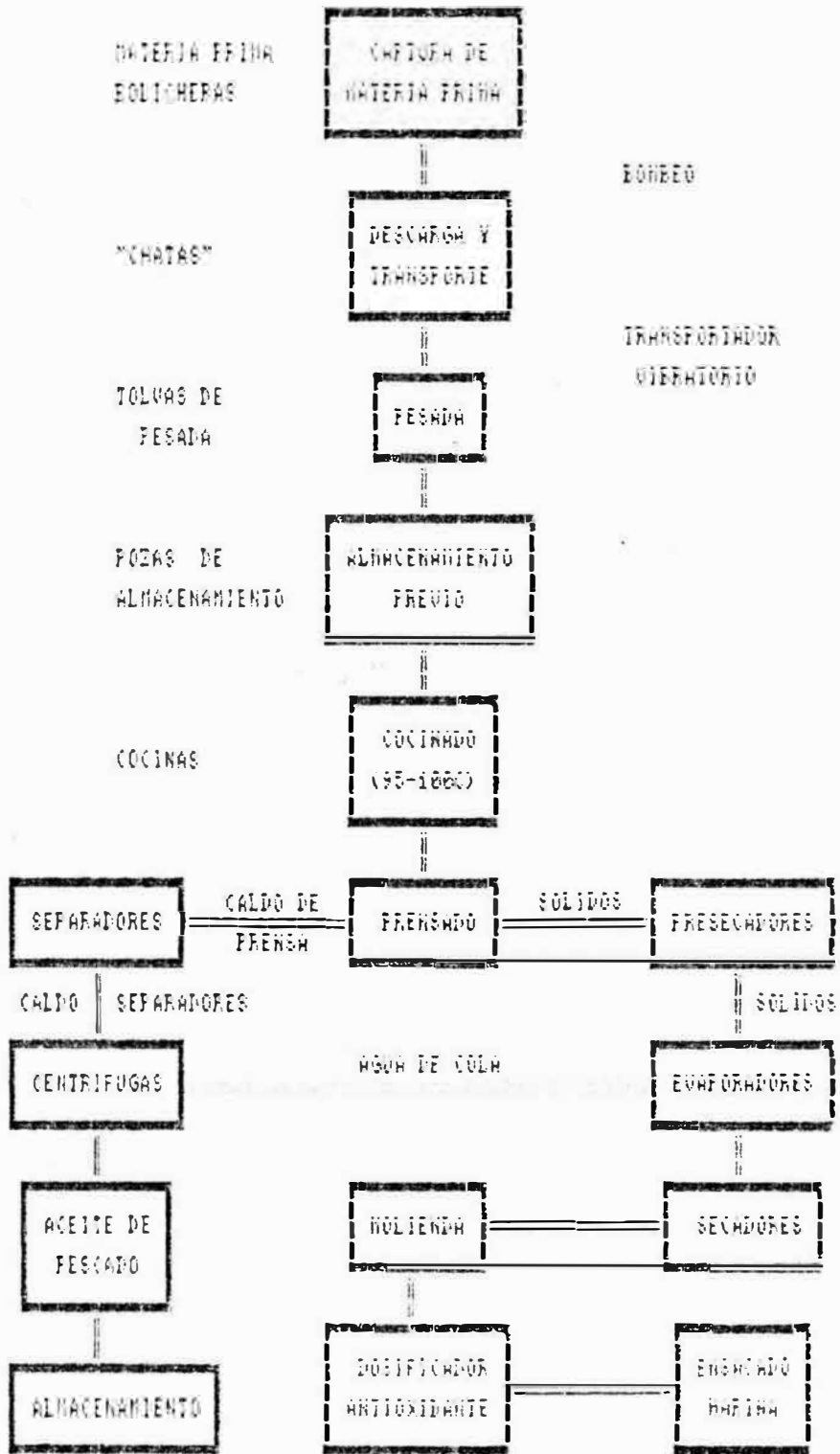
En este equipo, se adiciona a la harina un producto que inhibe la oxidación de la grasa presente, evitándo su descomposición, así como de sapareciendo el peligro de combustión espontánea durante el almacenamiento de la harina.

Del dosificador de antioxidante, la harina es transportada a las balanzas de pesaje de harina, en donde automáticamente se pesa 50 kilos usándose envases de polipropileno.

Para facilitar el transporte marítimo se comprime la harina en gránulos o pellets, ésto en envases especiales, y se almacena a granel para el embarque en esta forma. Cerca de un 35% de la harina es comercializada en pellets, por requerirlo así el mercado mundial.

Una vez pesada y ensacada la harina, se cose el envase y se transporta a la zona de almacenamiento, donde se almacena en rumas de 50 toneladas.

DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO DE OBTENCION DE LA HARINA DE PESCADO



2.2.3 Volúmenes de Producción.

A continuación se presenta los volúmenes de producción de harina de pescado en el Perú para el período 1984-1988., así como las proyecciones de la producción de harina para el período 1989-1993.

VOLUMENES DE PRODUCCION DE HARINA

 DE PESCADO EN EL PERU (1984-1988)

AÑO	PRODUCCION (toneladas)
1984	152350
1985	214366
1986	359230
1987	364114
1988	682336

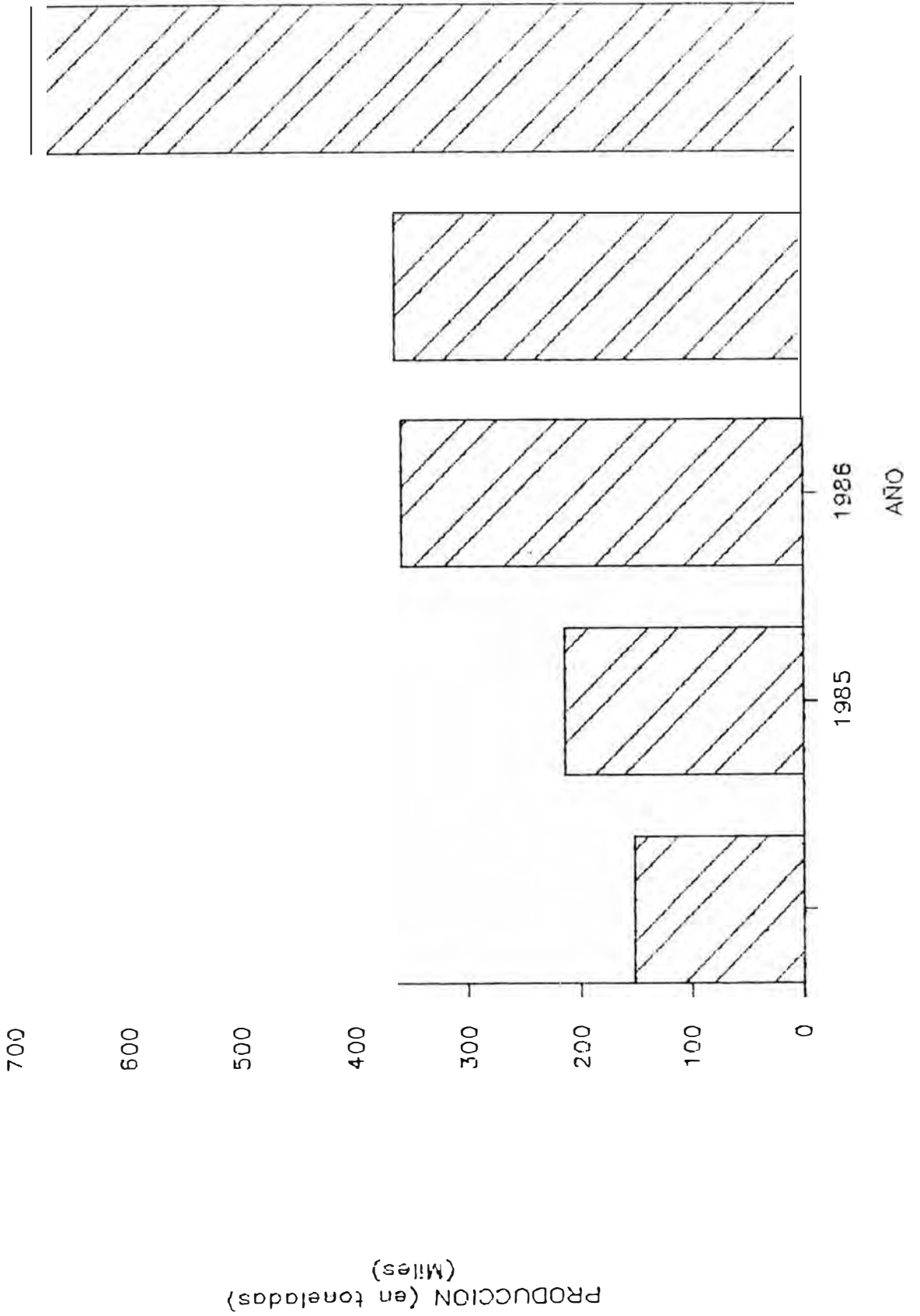
PROYECCIONES DE LA PRODUCCION

 DE HARINA DE PESCADO EN EL PERU /

AÑO	PRODUCCION (toneladas)
1989	717398
1990	838370
1991	959342
1992	1080314
1993	1201286

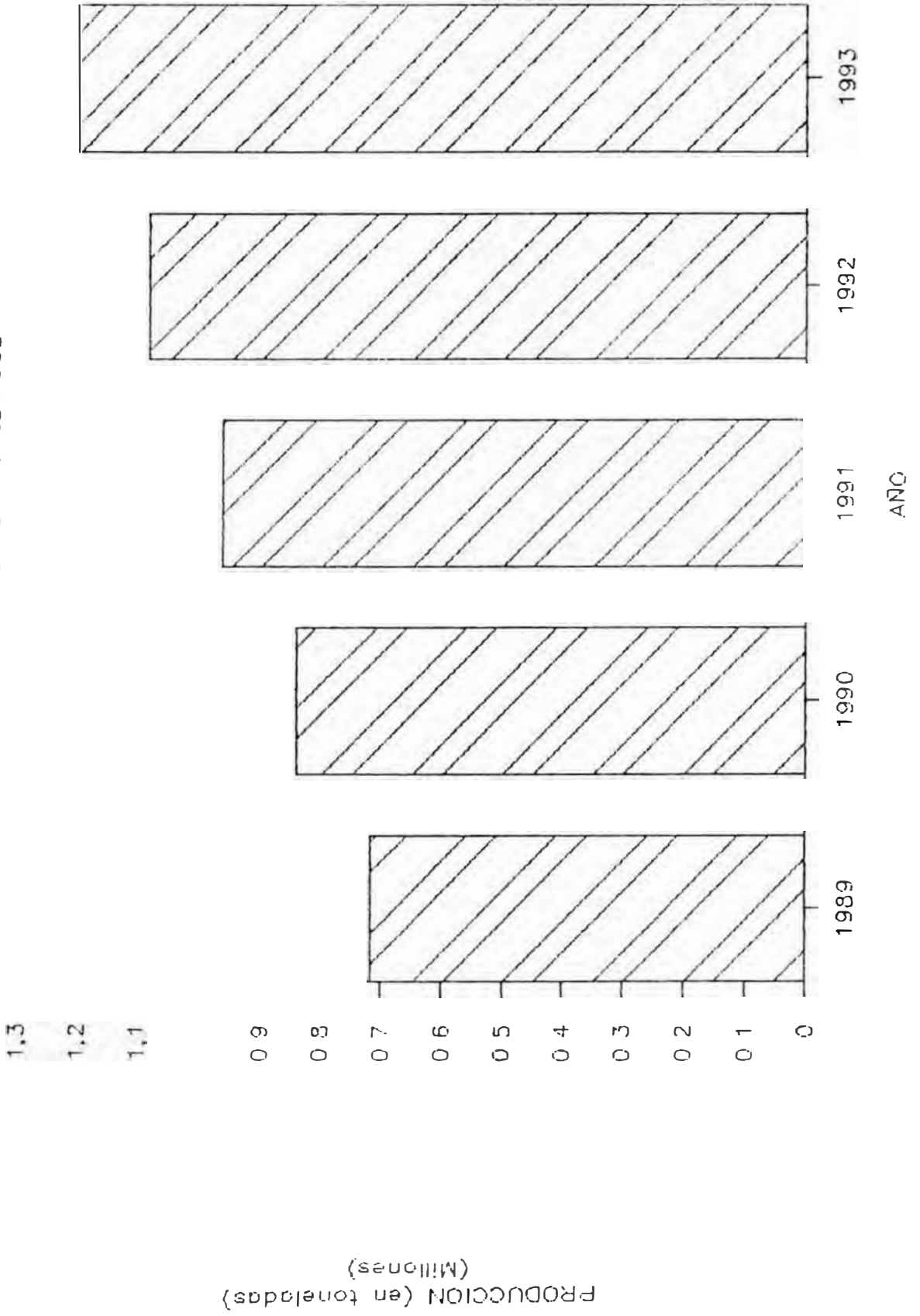
HARINA DE PESCADO EN EL PERU

VOLUMENES HISTORICOS



HARINA DE PESCADO EN EL PERU

L MENES PROYECTADOS



2.3 LA OXIDACION DE LAS GRASAS Y SUS CONSECUENCIAS EN LA CONSERVACION DE LA HARINA DE PESCADO

2.3.1 Oxidación de las grasas.-

El concepto de oxidación se entiende químicamente como la pérdida de valencias positivas ó ganancia de - valencias negativas de una sustancia, en otras palabras podemos decir una pérdida ó ganancia de electrones, que significan cambios en la estructura de la molécula, confiriéndole a éstas propiedades diferentes.

La oxidación significa un proceso químico que, al realizarse en ácidos grasos ó glicéridos se trata de - la fijación de oxígeno; esta fijación puede realizarse en carbonos terminales ó centrales, originando oxidación tipo aldehídico ó cetónico.

La oxidación va a significar el ingreso del oxígeno en la molécula, desplazar al hidrógeno ó proceder a la ruptura de los dobles ó triples enlaces; en otros términos es más fácilmente oxidable un ácido graso en su doble ó triple enlace y este grado de insaturación - varía de acuerdo a la longitud de la cadena. Los ácidos grasos ofrecen gran capacidad de retención ó fijación de oxígeno y dan lugar a la formación de los llamados "puentes dióxido".

Estos conceptos nos indican que un cuerpo ó sustancia constituida únicamente por grasa, ó que encierra - en su composición química porcentajes notables de grasa es fácilmente oxidable.

¿Que es entonces oxidación, y que diferencia hay con el concepto de rancidez?

La oxidación es un proceso de fijación del oxígeno y la rancidez es la descomposición de los peróxidos originando diferentes compuestos de sabor y olor desagradables; es decir primero ocurre la oxidación con la formación de los hidroperóxidos y luego los peróxidos, los cuales a determinada concentración inician la ruptura de su molécula (rancidez) originándose diferentes compuestos como: carbinol, metil-etil quetona, etc. que son los que dan olor y sabor desagradable a la grasa.

2.3.2 Consecuencias en la conservación de la harina de pescado.-

Una de las consecuencias de la oxidación de las grasas en la conservación de la harina de pescado es - la influencia en su carácter organoléptico, debido a la formación de peróxidos, que disminuyen su valor - comercial.

Por otro lado las grasas oxidadas presentes en la harina de pescado, se combinan con las proteínas, produciendo un oscurecimiento de ésta, con la consecuente disminución de su valor comercial.

Finalmente, como consecuencia de la oxidación de las grasas se produce liberación de energía, que determina el calentamiento de la grasa presente en la harina, eleva la temperatura de ésta y se produce la autocombustión, en la mayor parte de los casos se realiza la autocombustión a consecuencia de la oxidación-violenta de la grasa.

La oxidación se favorece por la temperatura de la harina que sale del secador y el enfriamiento lento en la etapa siguiente; si este enfriamiento fuera violento a la salida del secador (inyección de aire frío) se podría evitar la oxidación inmediata.

El problema de la oxidación es uno de los desafíos que tiene actualmente la industria de la harina de pescado, por ello el uso de antioxidantes comerciales está en la actualidad bastante difundido.

CAPITULO III

ANTIOXIDANTES

3.1 ANTIOXIDANTES - CARACTERISTICAS - CLASIFICACION

3.1.1 Definición.-

Se define como Antioxidantes, a las sustancias que usadas en pequeñas cantidades son capaces de inhibir ó retardar la oxidación de otras fácilmente oxidables como los lípidos. (Ref. N° 8)

La finalidad de estas sustancias llamadas antioxidantes es detener la oxidación de las grasas de las sustancias químicas, impidiendo que se realice la reacción en cadena, evitando la acción energética y la capacidad de combinación del oxígeno.

3.1.2 Características de los Antioxidantes.-

A continuación se indica las características que deben tener los Antioxidantes en general.

No debe ser tóxico, aún en concentraciones mayores a las empleadas en determinados tipos de industrias, tales como la Industria Alimentaria.

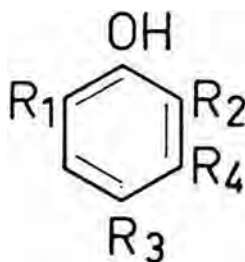
- 2.- No deben impartir olores, sabores y colores extraños al producto, aún después de un almacenamiento prolongado.
- 3.- Debe ser activo en concentraciones extremadamente bajas (rangos de 0,01 a 0,001%).
- 4.- Debe ser fácilmente incorporado dentro del substrato.
- 5.- Su acción antioxidante no debe limitarse a la grasa, a la cual se ha incorporado, sino debe ser transmitida al producto que subsecuentemente podrían ser preparado de esta grasa.
- 6.- Debe ser de fácil adquisición y su costo muy bajo para que el uso de éste no aumente significativamente el precio del producto.
- 7.- El antioxidante debe ser fácil de detectar, identificar y dosificar a fin de tener un buen efecto

3.1.3 Clasificación de los Antioxidantes.-

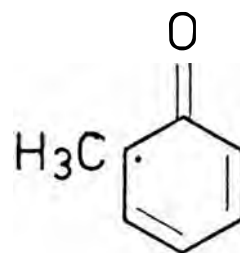
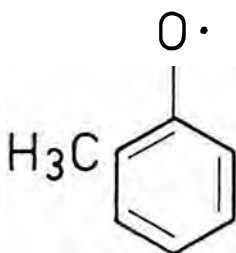
Los antioxidantes se clasifican según algunos autores en tres tipos: (Ref. N^o 3)

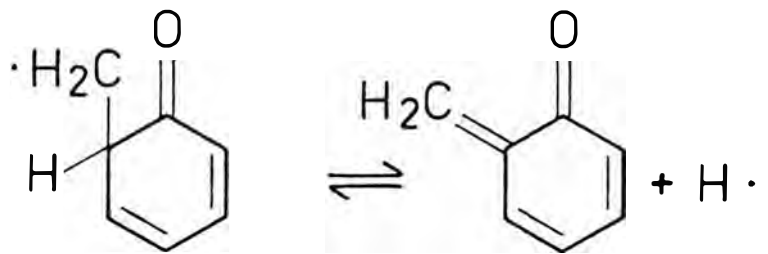
1.- Antioxidante Tipo I

Estos antioxidantes son usados cuando se requieren condiciones de baja coloración y excasa toxicidad, los compuestos fenólicos pertenecen a este tipo siendo la fórmula general la siguiente:



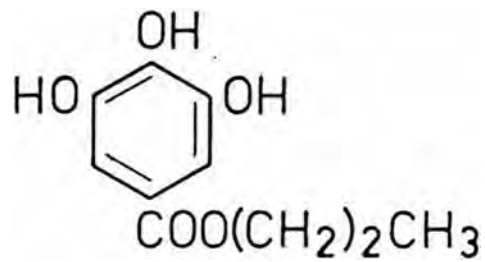
Los derivados "orto" y "Para", son los más eficaces porque dan radicales libres relativamente estables, debido a la localización del electrón entre dos formas de resonancia, tal como se muestra a continuación.





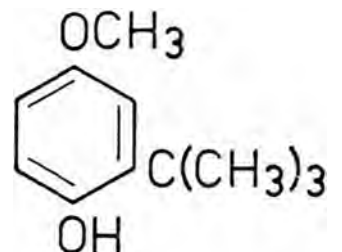
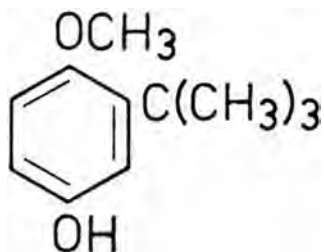
Entre los antioxidantes del tipo I se pueden mencionar:

Galato de Propilo(G.P)



Datos técnicos (Ref. No. 9)

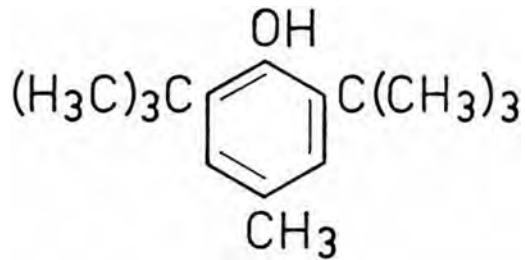
Butilhidroxianisol(BHA)



2-ter.butil-4-hidroxianisol. 3-terbutil-4-hidro-
xianisol

Datos técnicos (Ref. No. 9)

Butilhidroxitolueno(BHT) (Datos técnicos Ref.No3)



2,6,-di-ter-butyl-p-cresol.

2.- Antioxidantes Tipo II

Los antioxidantes de este tipo son compuestos que actúan impidiendo o disminuyendo la formación de radicales libres. Los más utilizados son los agentes que secuestran los metales; su acción depende del pH y de la temperatura, ya que la estabilidad de los complejos formados está en relación con estos parámetros. En la forma de complejo, los metales no pueden desarrollar una acción catalítica eficiente, los hidroperóxidos no se descomponen y la consecuente disminución en el número de radicales libres produce una caída en la velocidad de la reacción.

A este tipo de antioxidante pertenece el Etilen - Dianino-Tetracetato (EDTA) que es un agente com -

plejante muy eficaz, pero poco utilizado en la industria alimentaria.

Otro antioxidante que corresponde a este tipo; es el ácido cítrico que es un ácido polivalente, que tiene la propiedad de multiplicar su acción duradera con los antioxidantes fenólicos o del Tipo I

Por otro lado va a eliminar la acción pro-oxidante ejercida por metales como el fierro cobre, cobalto y manganeso, que son transportadores de electrones, formando complejos tipo quelatos especialmente a través de grupos hidroxílicos.

Es por esta razón que reciben el nombre de secuestrantes y es muy usado especialmente en aceites de animales marinos, de coníferos y de soya.

3.- Antioxidantes Tipo III

En esta categoría se considera basicamente los procedimientos preventivos contra la oxidación, los cuales consisten en establecer determinadas condiciones físicas para una mejor prevención del producto final. Estas condiciones físicas están relacionadas con el contenido de oxígeno, humedad y temperatura y deben ser convenientemente seleccionadas en el momento del envasado o cierre del producto final.

Algunos productos se envasan al vacío o en atmósferas inertes como el Nitrógeno; en estas condiciones una forma de eliminar o disminuir el oxígeno (debido al fenómeno de oclusión y adsorción) es el empleo de materiales tal como el paladio, que cataliza la formación de agua a partir, del oxígeno residual y del hidrógeno, que pueda penetrar en el momento del cierre del producto. También es importante evitar la ausencia total de aguas en productos deshidratados, afin de bajar la velocidad de oxidación de ciertos compuestos (lipoxigenosas) que se forman en productos que no han recibido pre-cocción.

Otros autores clasifican a los Antioxidantes en:

- 1.- Antioxidantes Naturales.-A esta clasificación pertenecen los tocoferoles (Vitamina E), ácido ascórbico, lecitina, etc; este último es el más eficaz y resistente al calor, su acción antioxidante depende de la concentración y temperatura hasta un cierto nivel.
- 2.- Antioxidantes Sintéticos.- En este tipo de antioxidantes se consideran principalmente la ETOXIQUINA, ampliamente utilizada en la industria de producción de harina de pescado.

Una tercera clasificación que hacen algunos autores sobre los antioxidantes es:

- 1.- Antioxidantes primarios.- Pertenecen a este grupo los ya citados anteriormente como grupo I, tales como el BHT, BHA, ácido gálico, tocoferoles etc., es decir la misma clasificación indicada previamente.

- 2.- Antioxidantes sinergistas.- Sobre estos antioxidantes y su efecto ampliaremos en el acápite siguiente, solo indicaremos que su efecto antioxidante se incrementa porque constituyen una mezcla de antioxidantes primarios y sintéticos, considerándose el efecto antioxidante de cada uno de sus componentes.

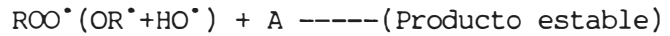
3.2 FUNCION DE LOS ANTIOXIDANTES-EFECTO SINERGISTA

3.2.1 Función de los Antioxidantes.-

Los antioxidantes tienen como función primordial - saturar la actividad química del oxígeno impidiendo que actúe sobre las moléculas de los ácidos grasos no saturados, formando compuestos muy estables (semiquinonas)- y evitando que se produzca una reacción en cadena.

Resumiendo diremos que los antioxidantes tienen dos funciones principales:

- 1.- Interrumpir la oxidación de la cadena, combinando se con radicales libres, dando lugar a la formación de Productos estables.



A: Antioxidante

- 2.- Dirigir la descomposición de los peróxidos ó sustancias estables que no favorezcan la oxidación posterior. Podemos decir que los antioxidantes fenólicos son más eficaces para absorber radicales libres que como agentes de descomposición química.

3.2.2 Efecto de los Antioxidantes Sinergistas.-

Estos antioxidantes son compuestos que por si solos, y en ausencia de los antioxidantes primarios, - tienen muy poco efecto sobre la oxidación de las grasas. Son generalmente de carácter ácido.

El sinergismo ocurre, cuando una sustancia en combinación con otros, dan una actividad antioxidante mucho mayor, que cada una de sus actividades medidas individualmente (Ref. No. 6)

En el presente trabajo técnico económico sobre la sustitución del antioxidante Etoxiquina por un nuevo - antioxidante sinergista llamado Oxyking-Super, se pretende evaluar el poder antioxidante considerando su

efecto total (acción antioxidante simple, sub productos y efecto sinérgico) a fin de tener otras alternativas en el uso de antioxidantes con propiedades más óptimas que permitan a los usuarios peruanos mejor rentabilidad.

3.3 APLICACIONES DE LOS ANTIOXIDANTES

3.3.1 En la Industria de la Harina de Pescado

Dentro de los antioxidantes considerados en este tipo de industria se encuentran principalmente: la ETOXIQUINA (100% PURA), que es un antioxidante sintético, el cual se ha venido utilizando en nuestro país, pero que actualmente se ha encontrado ciertas desventajas principalmente en la conservación de su poder antioxidante en lo que respecta al tiempo de almacenamiento de la harina, y al mayor consumo de este antioxidante a fin de mantener un producto estable a la oxidación.

En segundo lugar se encuentra el Antioxidante OXYKING-SUPER, que es una mezcla sinergista de antioxidantes sintéticos para harina de pescado, que tiene como composición 35% ETOXIQUINA pura, Butilhidroxitolueno (BHT), grado alimenticio, Lecitina (grado alimenticio), y también pequeñas cantidades de soya y aceite mineral, con el fin de ajustar la viscosidad y facilitar el mezclado.

En esta mezcla de antioxidantes para harina de pescado, en la cual la ETOXIQUINA es protegida de la volatilización, mediante la formación de sales, su acción estabilizante se multiplica principalmente mediante el sinergismo con antioxidantes fenólicos y fosfolípicos (BHT y Lecitina). (Ref. No. 15)

La Lecitina, es un emulsificante y agente tensoactivo natural, que contribuye a que la Etoxiquina atrape fácilmente los glóbulos de aceite de pescado presentes en la harina.

El rol de los fosfolípidos: Lecitina sintética fosfatidil colina y cefalina (fosfatidyl etanolamina) es muy importante en el uso de los antioxidantes, ambos son inactivos cuando trabajan solos, pero cuando se encuentran presentes con la etoxiquina son agentes sinérgicos muy efectivos. Las fracciones purificadas de Lecitina y Cefalina de pescado, así como una preparación comercial de fosfaturó de soya, actúan como fosfolípidos sintéticos. Se concluye que la mayor parte de los efectos sinérgicos pueden ser atribuidos a la acción del nitrógeno de la Lecitina y Cefalina (Ref. No. 16)

Se ha comprobado que el uso de oxiking-super permite reducir la concentración habitual de aplicación -

de ETOXIQUINA en un 200% en harinas de pescado, con la consiguiente economía para el usuario. Este nuevo antioxidante sinergista OXYKING SUPER protege el efecto residual de la ETOXIQUINA en harina de pescado.

Otro de los usos de este nuevo antioxidante sinergista, está en la protección de forrajes, alimentos balanceados etc. y en especial en la harina de pescado, ayudando a mantener la calidad, el alto índice de proteínas digeribles, la digestibilidad de los grasos y el valioso poder nutritivo de éstos.

Desventajas del Uso de la Etoxiquina Pura en la Harina de Pescado

En el presente trabajo se pretende indicar que, - el uso de la ETOXIQUINA PURA como antioxidante exclusivo para asegurar, la estabilidad de la harina de pescado a la oxidación al calentamiento y a la autocombustión, tiene ciertas desventajas que son referidas a continuación, a fin de presentar nuevos criterios para la determinación de la estabilidad de ésta, durante el almacenamiento y sobre todo en el transporte marítimo.

Como se ha visto anteriormente, un criterio para determinar esta estabilidad es el control de la concentración remanente de ETOXIQUINA, que queda en la harina de pescado durante el almacenamiento, para ello

sólo existe el método Fluorométrico (Anexo N°1) sin embargo se trata de probar en el presente trabajo (tal como se demuestra en la parte experimental) que existen otros criterios y técnicas que evalúan el poder de un antioxidante.

A continuación se explica las razones por las cuales la ETOXIQUINA se pierde ó parece perderse en la harina de pescado durante el almacenamiento, debido principalmente a las características fisicoquímicas de la ETOXIQUINA. Indicaremos las siguientes:

La Volatilización

La etoxiquina es un líquido monomérico de bajo peso molecular (P.M 217), es una amina secundaria libre que hierve entre 123-125°C (a 2 mm Hg) ó a 110°C (a 30 mm Hg) según (10), razón por la cual se pierde en estos rangos de temperatura y presión. (Ref. No. 9)

Radiación

La etoxiquina se pierde también por la acción de la luz ultravioleta, en proporción lineal al tiempo de exposición, sin embargo se podría polimerizar para obtener aún un material antioxidante activo que no sería detectable con el método anteriormente presentado de la

ETOXIQUINA. (Ref. No. 11)

Formación de sales

La etoxiquina es una amina secundaria libre (básica) que reacciona con los ácidos grasos libres y fosfolípidos presentes en la harina de pescado formando sales que son poco solubles en solventes polares como el hexano. Por lo tanto la ETOXIQUINA que ha reaccionado de ésta manera, no puede ser extraída de la harina de pescado y no puede ser detectado con el método analítico oficial de la ETOXIQUINA (Ref. No. 14)

Oxidación

La Etoxiquina se oxida fácilmente al nitroxido de Etoxiquina, que es un compuesto polar. Este nitroxido de Etoxiquina, es un antioxidante más potente que la Etoxiquina y su aparición explica las concentraciones fluctuantes de la Etoxiquina en la harina de pescado. (Ref. No. 3)

Durante esta fluctuación se observó que el mayor efecto antioxidante se dió cuando la concentración remanente de Etoxiquina (medida por el método analítico conocido) se encontraba en su valor más bajo (Ref. No 14)

Por consiguiente estos tres últimas consideracio

nes con respecto a la ETOXIQUINA, indican que, si es cierto la ETOXIQUINA se pierde, el efecto antioxidante en la harina de pescado, es igual o mayor que el efecto original y que la medida de la concentración remanente de ETOXIQUINA no guarda relación con el denominado efecto antioxidante.

Esto hace pensar que, una forma razonable de determinar la estabilidad de la harina de pescado, sería el empleo de un método tal, que considere el efecto antioxidante total (o sea, acción antioxidante simple, sub productos y efecto sinérgico); tal es el objetivo del presente trabajo. En el capítulo siguiente se indica en forma detallada el nuevo método aplicado.

Se ve entonces la necesidad del empleo de nuevos antioxidantes, a nivel de empresas productoras y envasadoras de harina de pescado, en los que se considere el efecto antioxidante total para control de su estabilidad.

3.3.2 En la Industria Alimentaria

Uno de los métodos más comunes de controlar la oxidación de los lípidos, es mediante el uso de aditivos especiales llamados antioxidantes. La adición de estos aditivos tiene su uso más importante en la in -

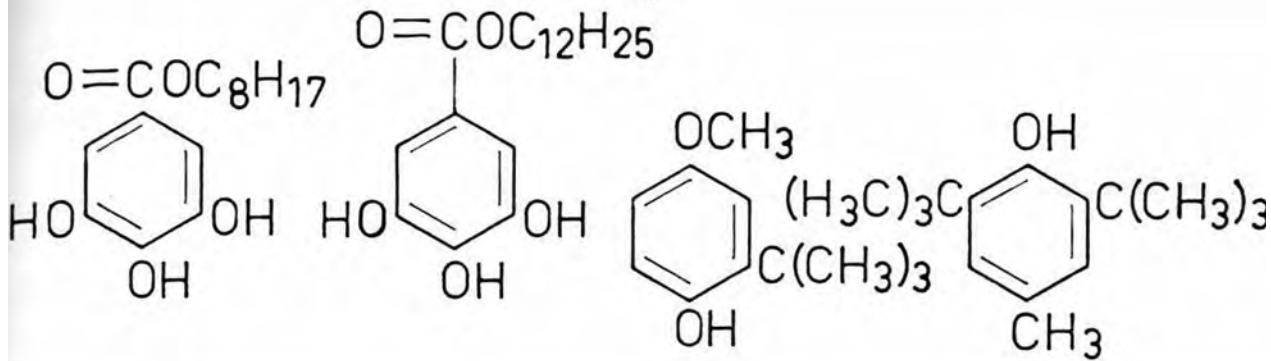
dustria alimentaria, en la cual se requieren condiciones especiales: baja coloración y escasa toxicidad.

Los antioxidantes comunmente usados en alimentos grasos pertenecen al grupo fenol, llamados también antioxidantes sintéticos. Todos estos compuestos tienen una estructura química común que consiste en un anillo aromático insaturado y grupos hidroxilo que funcionan como donadores de electrones. (Ref. No. 2)

Entre estos antioxidantes podemos citar, el butil hidroxianisol (BHA), el butil hidroxitolueno (BHT), el galato de propilo, la butil hidroxiquinona (BHQ), los tocoferolas y la Lecitina entre otros.

Los usos de estos antioxidantes, específicamente para la industria alimentaria CODEX Alimentario de la F.A.O.-OMS, 1987. Normas para aditivos, usos empleados en la industria alimentaria (Ref. No. 3)

A continuación presentamos las fórmulas de los antioxidantes más en la industria alimentaria. Fig. - No. 1.

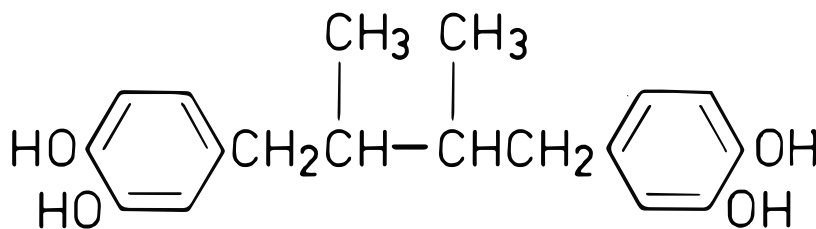


galato de octilo

galato de laurilo
galato de dodecilo

BHA
butilhidroxianisol
3-terbutil-4-hidroxianisol

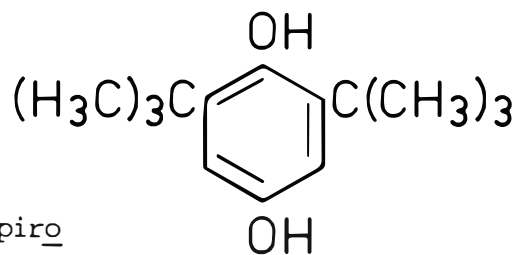
BHT
butilhidroxitolueno
2-6-diterbutil-4-metilfenol



NDGA

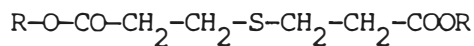
ác. nordihidrido guayarético

4-4 (2,3 - dimetiltetrametileno) dipirocatecol



TBHQ

2 - 5 -di(terbutil)hidroquinona



tiodipropionatos

FIG. N 1 FORMULAS DE LOS ANTIOXIDANTES USADOS EN LA INDUSTRIA ALIMENTARIA

Por otra parte, la toxicidad de los antioxidantes, es un aspecto muy importante que hay que tomar en cuenta, al evaluar su efectividad, ya que existen compuestos derivados del diaminobenceno muy efectivos como antioxidantes pero demasiado tóxicos para el hombre.

Ejm.: El BHA tiene una DL (dosis letal) de 4.5 mgr/-kgr., con la ventaja de que el cuerpo humano lo elimina en forma rápida aproximadamente 80% en 24 horas.

El galato de propilo tiene una DL de 5 mgr /kgr Peso.

El BHT tiene una DL de 4 mgr/kgr Peso, aunque este último se absorbe en pequeñas cantidades.

Algunos alimentos contienen antioxidantes naturales tales como la lecitina y los tocoferoles (VITAMINA E) en sus diferentes formas, estos se oxidan fácilmente produciendo tocoquinonas, que no tienen ninguna acción antioxidantes; en general los antioxidantes naturales son muy poco efectivos y debido a ello se recurre a los antioxidantes sintéticos aprobados por las autoridades sanitarias correspondientes.

El empleo de los antioxidantes en la Industria alimentario es muy variado, sin embargo, antes de usarlos se deben considerar muchos factores que influyen en forma determinante en su efectividad.

Sobre todo los antioxidantes de valor alimenticio deben poseer las siguientes propiedades:

Tanto los antioxidantes como sus productos de reacción, deben ser absolutamente inocuos para la salud humana, en las concentraciones empleadas.

No deben reaccionar con ningún ingrediente del alimento o impartir ningún olor, color ó sabor a los productos tratados, aún después de un almacenamiento prolongado.

Deben continuar activos, después del proceso normal de cocinado ó frito.

Deben ser eficaces en pequeñas concentraciones.

Deben ser de fácil incorporación.

Deben ser de costo razonable y de fácil adquisición.

Todas las grasas y aceites que se encuentran en la naturaleza contienen sus propios antioxidantes. En los aceites vegetales estas sustancias parecen servir específicamente para proteger los aceites durante

la vida normal de las semillas ó frutas que los contienen. Los aceites vegetales tienen normalmente un contenido mayor en antioxidante que los animales y por esta razón, para un grado equivalente de insaturación son más estables.

Es importante tomar las precauciones pertinentes durante la manipulación de los aceites para obtener mejores resultados. Los principales problemas que se tienen en la utilización comercial de los antioxidantes son los siguientes:

a).- Dispersión incompleta

Este es el resultado de un equipo deficiente de mezclado, ya que la sola adición de una solución concentrada de antioxidantes no asegura una dispersión homogénea en el aceite; esto puede traer consigo problemas de gradiente de concentración de antioxidante en el fondo del tanque de mezclado.

b).- Concentración inadecuada

Generalmente, los niveles y concentraciones del antioxidante permitidos por las legislaciones son los adecuados para obtener una buena estabilidad de los aceites.

c).- Incompatibilidad con las grasas y los aceites

Esto es el resultado de una deficiente

solubilidad de los antioxidantes, y por lo tanto se debe buscar la formulación adecuada; los antioxidantes con grupos hidroxilos son solubles tanto en lípidos como en agua, por lo que también pueden interaccionar en forma directa con los emulsionantes.

d).- Cambios

Hay que considerar que los antioxidantes pueden sufrir muchos cambios químicos durante su almacenamiento, en algunos casos puede haber cristalización de sus soluciones, lo que ocasionará la reducción de su poder.

e).- Adición fuera de tiempo

En ocasiones es necesario emplear antioxidantes en las primeras etapas de la obtención industrial de las grasas y de los aceites. Durante los distintos pasos en la manufacturas de los aceites, pueden existir pérdidas del antioxidante que fue originariamente añadido al aceite crudo. Los antioxidantes se deben añadir en el momento adecuado para que puedan inhibir la formación de radicales libres.

3.3.3 En otras Industrias

Otro uso importante de los antioxidantes sintéticos es en la Industria del Caucho, donde se emplean las

aminas aromáticas particularmente las diaminas que son excelentes antioxidantes, pertenecen estos a los antioxidantes con grupos amino ó diaminas ligados a anillos benzeno insaturados, son extremadamente potentes, frecuentemente tóxicos y generalmente forman colores intensos cuando son oxidados ó cuando ellos reaccionan con metales para formar sales, son generalmente bastante estables al calor (Ref. No. 4)

Otro uso de los antioxidantes sintéticos son los usados en la industria del petróleo, estos antioxidantes pertenecen al grupo de los aminofenoles que poseen ambos grupos: fenólico y amino.

Finalmente se concluye que son numerosas las aplicaciones de los antioxidantes a los alimentos y otras industrias en general. Entre los muchos productos alimenticios que usan ventajosamente Antioxidantes, figuran los siguientes: grasas animales, pimientas, hortalizas y verduras deshidratadas, cereales preparados, pre mezclas de pastelería, frutas escarchadas, pasteles de carne, aves congeladas, patatas fritas, nueces, escencias cítricas, caramelos y gomas de mascar y entre las otras industrias en donde se usan también los antioxidantes se encuentran las oleaginosas como aceites, margarinas, en el tratamiento del aceite de palma.

3.4 TEORIAS QUE EXPLICAN EL FENOMENO DE OXIDACION

A continuación se comenta brevemente los principios sobre otras teorías que explican el fenómeno de oxidación.

- 1.- Teoría de oxidación Tipo Etilénico.- Es una teoría sobre las primeras etapas de la autooxidación de las grasas, en la cual el enlace tipo etilénico da origen a compuestos - del tipo óxido en general, los cuales cuando son sometidos a procesos de oxidación, forman compuestos primarios.
- 2.- Teoría de formación de los hidroperóxidos.- Esta teoría - resalta la formación de compuestos del tipo hexano, tra - tando el ciclo hexano con oxígeno a la acción de la luz, - determinando compuestos con presencia de dobles enlaces.
- 3.- Una tercera teoría señala que la oxidación no sólo puede desencadenarse por fenómenos tipo físico y químico, sino - también por fenómenos tipo microbiológico; esta teoría se explica si se considera que los ácidos grasos son solu - bles en agua (especialmente aquellos de bajo peso molecu - lar), estos ácidos grasos de cadena corta al solubilizar - se tienen un cierto pH; y este medio favorece el desarro - llo de microorganismos capaces de fijar o liberar oxígeno (debido a su metabolismo) que determinará oxidación en los dobles ó triples enlaces en los ácidos grasos no satu - rados, iniciándose la autooxidación.
(mayor información con respecto a estas teorías Ref.7 y 8).

CAPITULO IV

EVALUACION DE LA EFICIENCIA DE LOS ANTIOXIDANTES

EN HARINA DE PESCADO

4.1 INTRODUCCION

Existen muchas formas para la evaluación de un determinado antioxidante, formas que van desde pruebas simples de rutina de control de calidad que verifican propiedades físicas ó químicas de un producto, hasta métodos ó ensayos más completos que evalúan la eficiencia de éstos.

Para evaluar la eficiencia de los antioxidantes en harina de pescado, se ha considerado en el presente trabajo - los siguientes métodos de evaluación:

En primer lugar el ensayo para la evaluación del coeficiente de oxidación, que es la única prueba que mide el grado de oxidación de una muestra de harina de pescado, y que puede determinar si es estable ó no a la autooxidación.

Esta prueba se basa en la absorción del oxígeno bajo

ciertas condiciones de presión y temperatura que indican la estabilidad de la harina a la autocombustión.

En segundo lugar se considera los métodos para la evaluación de antioxidantes en harina de pescado, presentando el método del contenido remanente de ETOXIQUINA, el cual aprovecha la característica de ésta de ser fluorescente..

Se basa en una separación cromatográfica de la ETOXIQUINA, y mediante la determinación de su fluorescencia se calcula el contenido.

En tercer lugar se presenta el método para la evaluación del contenido del Butilhidroxitolueno (BHT) en harina de pescado. Esta determinación se realiza colorimétricamente en un extracto clorofórmico, aprovechando la característica del BHT de presentar una coloración roja en este solvente orgánico.

Finalmente, y a manera informativa se presentan otros - ensayos secundarios para la evaluación de una grasa en general, así como el análisis de Lecitina que son ensayos complementarios considerados en éste capítulo.

4.2 ENSAYO PARA LA EVALUACION DEL COEFICIENTE DE OXIDACION

Este ensayo para la evaluación del coeficiente de oxida

ción, llamada también prueba de absorción de oxígeno, es un método ampliamente usado en el laboratorio para evaluar el funcionamiento de los antioxidantes en grasas y aceites; aunque si bien es cierto este método no es aplicable a las pruebas de evaluación de pescado propiamente dicha, sin embargo es usado para comparaciones de la pérdida de efectividad de los antioxidantes en la estabilización tanto del aceite, como de la harina de pescado.

Este método se basa en la absorción de oxígeno, bajo ciertas condiciones de presión y temperatura, debido a la presencia de ácidos grasos insaturados presentes en la harina de pescado. Se podría decir entonces que este método constituye uno de los más completos para indicar el grado de actividad de una harina respecto a la autocombustión.

Este método de evaluación ha sido utilizado en los ensayos experimentales del presente trabajo, con el fin de evaluar las condiciones de estabilidad de las muestras estudiadas. En el anexo N^o 1 se indica el uso de este método, dentro de las Normas Técnicas de análisis para el control de calidad de la harina de pescado empleada por la Empresa de Certificaciones Pesqueras S.A. (CERPER).

Las muestras previamente pesadas son colocadas en un recipiente de la bomba de oxígeno, se procede a la inyección del gas oxígeno a presión de 50 lbs/pulgada cuadrado (PSI) -

se introduce la bomba en el baño de agua que debe estar a la temperatura de ebullición, se mantiene esta operación por espacio de 2 horas manteniendo las condiciones de presión y temperatura del agua. La bomba va conectado a un registrador, y la curva obtenida se interpreta de acuerdo a la caída de presión que se haya registrado. Cuanto mayor es la caída de presión la harina es mas activa, o sea susceptible de oxidarse e inflamarse.

De esta manera se puede resumir que éste método constituye uno de los más completos para indicar el grado de actividad de una harina respecto a la autocombustión.

Este método de evaluación ha sido utilizado en los ensayos experimentales del presente trabajo, con el fin de evaluar las condiciones de estabilidad de las muestras estudiadas.

En el anexo N^o 11 se indica el procedimiento en forma detallada de este método.

4.3 METODOS PARA LA EVALUACION DE ANTIOXIDANTES EN HARINA DE PESCADO.

4.3.1 Etoxiquina remanente en harina de pescado.

Actualmente en el Perú se viene utilizando la ETOXIQUINA 100% pura como antioxidante en la industria de

la harina de pescado. Gran parte de este antiòxidante que se suministra en la última etapa del proceso de producción se consume por las reacciones propias de oxidación proveniente de la grasa presente en la harina de pescado, quedando una parte remanente en la harina, la que servirá para protegerla de la autocom - bustión durante el almacenamiento y transporte.

La determinación de este remanente de ETOXIQUINA es realizada empleando el método fluorométrico, en don de se aprovecha la propiedad de este antioxidante de poseer una determinada fluorescencia, que es detectada por medio de una separación cromatográfica. La extracción se realiza con eter de petróleo y el relleno de la columna es alúmina activada grado cromatográfico. Los patrones de ETOXIQUINA son tratados con Acetonitrilo (q.p) y los resultados son comparados con patrones de fluorescencia 100% .

Estos patrones son preparados a partir de una solución de sulfato de quinina.

Como se ha indicado anteriormente la medida de la ETOXIQUINA remanente presente en la harina de pescado no es suficiente para asegurar la estabilidad a la autocombustión, de allí que este método no sea el más óptimo.

Se puede indicar también que la ETOXIQUINA REMANENTE tiene la tendencia a disminuir durante el almacenamiento debido principalmente a las características físico-químicas de ésta, tal como se ha indicado en el acápite 3.3.1 "Desventajas de la ETOXIQUINA en - Harina de Pescado", del capítulo N^o III.

En el anexo N^o 1 se indica en forma detallada el presente método. (Ref. N^o 21)

4.3.2 Método Colorimétrico para la Evaluación del Contenido de Butilhidroxitolueno, (B.H.T.)

Como se indica en el capítulo anterior, a nivel de Empresas productoras y envasadoras de harina de pescado se ve la necesidad del empleo de nuevos antioxidantes, diferentes a la ETOXIQUINA, en los que se considere el efecto antioxidante total,, a fin de asegurar la estabilidad del producto, al calentamiento y autocombustión en el almacenamiento y sobre todo en el transporte de la harina de pescado.

Se ha indicado también que la Etoxiquina 100% puro como Antioxidante, no puede asegurar esta estabilidad. Debido a ello se analizan otros antioxidantes con características sinergistas que den un resultado estable a la oxidación. En estos antióxi

dantes sinergistas se analiza el contenido del Butilhidroxitolueno porque es un componente muy importante que contribuye al efecto antioxidante total que poseen las llamadas mezclas sinergistas.

En este punto se hace referencia al documento de la Organización Marítima Consultiva de Gobiernos Internacionales (IMCO), del cual el Perú forma parte, y en el que se contemplan normas y requisitos que debe tener el embarque de un determinado producto calificado como "CARGA PELIGROSA", la harina de pescado es considerada como tal principalmente por la facilidad de autocombustionarse (por acción de los lípidos presentes en su composición); por lo tanto necesita de un control estricto con referencia al contenido de antioxidante remanente en el momento del embarque. (Ref.N^o22)

El objeto de la referencia anterior es el de indicar que Butilhidroxitolueno (BHT), es un antioxidante aprobado por IMCO como equivalente a la ETOXIQUINA, para uso en harina de pescado.

De allí que otro de los métodos para la evaluación de antioxidantes en harina de pescado sea el método colorimétrico para la evaluación del contenido de BHT.

Este método se basa en la medida de la absorban -

cia del Butilhidroxitolueno (BHT) en un extracto cloro-
fórmico, empleando una solución de Dianisidina, la cual
adquiere una coloración roja en presencia del BHT.

Para la aplicación de este método se efectúa ini-
cialmente la extracción de la grasa presente en la hari-
na de pescado, empleándose solventes orgánicos como el
exano ó eter de petróleo, para posteriormente efectuar-
el desarrollo colorimétrico.

Los resultados se comparan con absorbancias que
presentan patrones puros de BHT, grado reactivo, en con-
centraciones conocidas.

Este método es ampliado en la parte experimental -
del presente trabajo.

4.4 OTROS METODOS Y ENSAYOS COMPLEMENTARIOS

A continuación se presenta algunos ensayos complementa-
rios sobre la evaluación de una grasa en general, así como -
el método para la determinación de Licitina.

4.4.1 Ensayos Complementarios para la Evaluación de una gra- sa.-

Estos ensayos son determinaciones de índole quími-
ca que pueden determinarse en forma práctica en el la-
boratorio. No están relacionados directamente con la

evaluación de antioxidantes, solo indican si el proceso de oxidación se ha iniciado o no. Estos ensayos: Índice de Yodo, valor de peróxido y ensayo de Kreis - se indican ampliamente en la referencia N° 17.

4.4.2 Método para la determinación de Lecitina.

Siendo la lecitina uno de los componentes de las mezclas sinérgicas, es importante conocer la metodología de su análisis, a fin de verificar el efecto antioxidante total del producto sobre la harina de pescado.

En el anexo N° 1 se presenta el método en referencia.

CAPITULO V

ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA EVALUACION

5.1 FUNDAMENTO DEL ESTUDIO

El fundamento de este estudio experimental es la determinación de la estabilidad de la harina de pescado empleando un nuevo método en el que se considere el efecto antioxidante total (acción antioxidante simple, sub producto y efecto sinérgico).

El criterio para la determinación de la estabilidad de la harina considerando la concentración remanente de ETOXIQUINA ha variado, y en este nuevo método se considera la acción estabilizante de uno de los componentes del antioxidante, así como, el efecto sinérgico de las llamadas mezclas sinergistas.

El criterio anteriormente usado es considerado inadecuado, principalmente por las características fisicoquímicas de la ETOXIQUINA, la cual ha sido indicada en forma amplia en el capítulo III.

Se pretende entonces evaluar el poder antioxidante con -

un nuevo criterio y es el de considerar el contenido remanente de uno de los componentes de los llamados "Antioxidantes - sinergistas", que para el caso concreto de este estudio es el Hidroxitolueno butilado (BHT), componente activo del OXIKING-SUPER.

En el capítulo III acápite 3.2 Antioxidantes sinergistas se hace una revisión clara y detallada de las características de este antioxidante, donde se indica su composición básica: 35% ETOXIQUINA pura con Hidroxitolueno butilado (BHT) grado - alimenticio, Lecitina sin blanquear grado alimenticio y cierta cantidad de soya y aceite mineral a fin de ajustar la viscosidad.

5.2 PROCEDIMIENTO OPERATIVO

Metodología Empleada

La técnica empleada en este estudio experimental es el - Método Colorimétrico de la Assotiation of Official Analytical Chemists (A.O.A.C. 20-0080 14 Edición 1984) para análisis del BHT.

Esta técnica está detallada en el anexo N^o 1 y en forma resumida es la siguiente:

100 gr. de harina de pescado se mezclan íntimamente con 5 gr. de sulfato ácido (Bisulfato) de Sodio en polvo y se extraen - con hexano en un Soxhlet.

Se evapora el hexano y la grasa residual se agita vigorosamente con 5 ml. de acetonitrilo. Se decanta la fase superior a una pera de decantación y se agita con 5 ml. de solución de Dianisidina y 2 ml. de nitrito de Sodio 0.3%. Aparece una coloración rojizo-anaranjado, luego se agregan 2 ml. de cloroformo, agitar y separar. La presencia de un color rojo en el cloroformo indica presencia de BHT.

Se compara y se mide la intensidad colorimétricamente en un fotocolorímetro.

La sensibilidad del método es de 1 gr. de BHT por TM de harina de pescado.

5.2.1 Etapas Experimentales

5.2.1.1 Ajuste de la longitud de onda apropiada

En esta primera etapa experimental se realizó el ajuste de la longitud para el butilhidroxitolueno. La técnica no especifica a que longitud de onda el Butilhidroxitolueno produce su máxima absorbancia, con tal motivo se realizaron pruebas de barrido en la escala visible en el rango de 350 a 650 nm.(nanómetros).

Inicialmente se emplearon estándares de BHT -

grado q.p en aceite de pescado, con las siguientes concentraciones: 50, 75, 100, 125 y 150 gr. de BHT por T.M. de harina preparada de una solución stock de 5,000 gr. de BHT por T.M. de harina preparada en aceite de pescado semirefinado.

La preparación de estos estándares se indicará en forma detallada en el acápite siguiente:

Se utilizó también el blanco respectivo y para el desarrollo del color se agregó en blanco y estándares 10 ml de acetonitrilo (q.p) y 20 ml de cloroformo (q.p).

El barrido se realizó utilizando dos tipos de espectofotómetros.

Uno de ellos fue el espectofotómetro UV-VIS Spectronic 21 Baush & Lomb. Las pruebas se realizaron con estándares concentrados de 150 ppm de BHT en el rango de barrido de 490-530 nm (nanómetros).

Los resultados obtenidos con este equipo nos indican que la máxima absorbancia para el estándar de 150 gr. de BHT por T.M. de harina está entre el rango de 520 a 522 nm, sin em -

bargo la precisión obtenida en el otro equipo utilizado, el espectrofotómetro UV-VIS LAMBDA-4B, Perkin Elmer es mucho mayor, encontrándose en la curva de barrido longitudes de onda menores que en el equipo Spectronic 21.

Considerando entonces la precisión del equipo todos los ensayos posteriores en cada uno de los estándares y muestras se realizaron con el espectrofotómetro de barrido LAMBDA 4B. Perkin Elmer. Las características de este equipo y condiciones de trabajo se indicarán en el acápite 5.2.2

Los resultados de estas pruebas, así como los gráficos de barrido para cada uno de los estándares son indicados en el acápite 5.3 Resultados del estudio experimental.

La longitud de onda promedio para el butilhidroxitolueno en aceite de pescado, así como en muestras con harina de pescado es de 508 nm., es en esta longitud de onda en que se realizaron todos los demás ensayos.

Los resultados son presentados en el acápite-

anteriormente indicado.

5.2.1.2 Prueba de la Estabilidad del Color

El BHT al ser extraído en la solución de cloroformo en la etapa final del desarrollo del color, presenta una característica especial que es su inestabilidad. Es una sustancia que necesita un tiempo determinado para encontrar su estabilidad, es decir mantener fija la medida de su absorbancia a una determinada longitud de onda.

En esta etapa se realizaron pruebas con estándares bajos (50 gr. de BHT por T.M. de harina) y estándares elevados (250 gr. de BHT por T.M. de harina) a fin de encontrar el tiempo óptimo del desarrollo del color.

A la longitud de onda óptima encontrada en la etapa inicial que es de 508 nm y en las condiciones de extracción optimizadas para el BHT: 10 ml de Acetonitrilo y 20 ml de cloroformo (q.p), se realizó esta prueba tomándose lecturas cada 5 minutos y observando que la medida de las absorbancias disminuyen del valor inicial a medida que transcurre el tiempo, para-

luego subir nuevamente hasta permanecer estables en un cierto tiempo.

De esta prueba se encontró que el tiempo óptimo de desarrollo del color para el butilhidroxitolueno (BHT) es de 25 minutos, en el cual presenta su máximo valor de absorbancia a la longitud de onda óptima de 508 nm.

Posteriormente todas las lecturas fueron tomadas manteniendo este tiempo para permitir la estabilidad del color y la medida de la absorbancia del BHT.

Los resultados de esta prueba se presentan en el acápite 5.3 Resultados del estudio experimental.

5.2.1.3 Estandarización de la curva patrón

En esta etapa experimental se probó inicialmente con una solución stock o solución patrón de 5,000 gr. de BHT por T.M. de harina (0.5 gr. BHT puro estándar hasta 100 gr. de aceite de pescado semirefinado previamente filtrado) agregándose harina de pescado desgrasada, con cierta cantidad de sulfato ácido de sodio (Bisulfato) a fin de mantener el pH.

La preparaciòn de los estàndares se realizò segùn el cuadro adjunto.

gr. de BHT por T.M. harina	gr. de BHT Soluciòn stock	gr. de Aceite de Pescado	Agregar a cada estàndar y blan- co.
Blanco	0.0	2.0	16 gr de harina
50	0.2	2.8	de pescado des-
100	0.4	1.6	grasada + 2 ml.
150	0.6	1.4	de agua destila <u>a</u>
200	0.8	1.2	da + 1 gr. de
250	1.0	1.0	Bisulfato de <u>so</u> dio.

Posteriormente se efectuaron pruebas empleando sòlo aceite de pescado sin emplear harina-desgrasada y con el ajuste del pH respectivo al agregarse el bisulfato de sodio. Se probò con una soluciòn stock de 1 000 gr. de BHT por T.M. harina (0.1 gr. de BHT puro estàndar hasta 100 gr. de aceite).

Los resultados obtenidos fueron semejantes en cuanto a las absorbancias encontrados leídas a la longitud de onda òptima de 508 nm. y se probaron estàndares mayores. Estos nuevos es

tándares se prepararon según el cuadro siguiente:

Estándares gr. BHT/TM Harina.	ml.de la solución stock 1000 gr./T.M.	Agregar a cada es- tándar y blanco
100	1	1 gr de
200	2	Bisulfato de
300	3	sodio
400	4	
500	5	
Blanco: 1 ml de aceite de pescado semirefinado y filtrado		

Seguidamente para el desarrollo colorimétrico los estándares son tratados con acetonitrilo a fin de extraer el BHT, con el que se agita vigorosamente y se decanta la fase superior - en una pera de separación, se agrega la solución de Dianisidina y el nitrito de sodio, apareciendo una coloración naranja, aún en ausencia de BHT, esto se observa en el blanco.- La fase final es el tratamiento con el cloroformo y la aparición de una coloración roja - que indica la presencia del BHT.

Como paso final es la medida de las intensidades colorimétricas a la longitud de onda optimizada y considerando el tiempo de desarrollo del color.

En el acápite 5.3 Resultados del estudio experimental se indican los resultados promedios de esta etapa.

5.2.1.4 Aplicación del Método a Muestras experimentales.

Para la aplicación del método se preparan diferentes muestras en el laboratorio, tratados con el antioxidante materia del estudio, en diferentes concentraciones de OXIKING-SUPER, con el fin de evaluar, el contenido remanente de BHT en las muestras, observar paralelamente la reproducibilidad del método aplicado, el comportamiento del oxiking-super con respecto al tiempo y finalmente poder encontrar una dosificación óptima del antioxidante, que permita tener un producto estable, que al ser evaluado posteriormente con otros métodos (tal como la bomba de oxígeno) no presente actividad y por consecuencia asegure su estabilidad a la oxidación y auto-combustión.

Preparación de las muestras

Para esta etapa se prepararon muestras de 500, 600, 700 y 1000 gr/T.M. de antioxidante OXIKING-SUPER, siguiendo las especificaciones de la técnica original.

A continuación se muestra un ejemplo ilustrativo de una de ellas.

Para 250 gr. de muestra preparada con 500 gr/T.M. de OXIKING-SUPER se utilizó:

0.125 gr. de Antioxidante OXIKING-SUPER,
25 gr. de Aceite de pescado semirefinado y filtrado previamente.

200 gr. de harina de pescado desgrasada

25 ml de agua destilada

Esta muestra se homogenizó con ayuda de una espátula y se guardó en pequeños sacos de yute, quedando lista para el análisis respectivo.

Las muestras preparadas fueron almacenadas, controlándose el tiempo de almacenamiento a fin de verificar el comportamiento del antioxidante.

Extracción de la grasa

Para este análisis se tomó 10 gr. de la muestra preparada y se agregó (según la técnica) 1 gramo de bisulfato de sodio, a fin de mantener el pH.

La muestra homogenizada se trasladó a un cartucho especial para la determinación de la grasa, por el método convencional, empleando un equipo Soxhlet.

El tiempo de extracción de la grasa con hexano ó eter etílico fue de 4.5 horas, al cabo de las cuales se efectuó en ésta, libre de hexano ó eter etílico, el análisis del BHT por el método indicado.

Paralelamente se efectuó la recuperación del solvente. El porcentaje de recuperación de la grasa promedio para las muestras experimentales es de 98%, en forma paralela a la muestra se trabajó con un blanco considerando para este efecto una muestra de harina de pescado desgrasada sin antioxidante, con las adiciones respectivas de aceite de pescado semi refinado previamente filtrado, bisulfato de sodio y agua.

Desarrollo Colorimétrico

En la grasa de las muestras y blancos respectivos, libre del solvente de la etapa anterior se realizó el análisis del BHT, siguiendo la técnica indicada del tratamiento con acetonitrilo y decantando la fase superior a una pera de separación, posteriormente se realiza el tratamiento con la solución de dianisidina y nitrito de sodio, completando el análisis con la adición de cloroformo respectivamente, donde la aparición de una coloración roja indica la presencia del BHT.

Lecturas

La muestra y blanco permanecen en la pera de separación durante 25 minutos a fin de permitir la estabilidad del color, pasado este tiempo se lleva la muestra a las celdas de cuarzo para su lectura.

Durante esta etapa se tiene cuidado de trabajar en un ambiente semi oscuro a fin de no degradar la muestra. Antes de la lectura se considera el tiempo óptimo de desarrollo de color, posteriormente se lleva al equipo a la longitud de onda óptima 508 n.m.

5.2.1.5 Reproducibilidad del Método

Para esta etapa se probaron muestras de concentraciones conocidas de BHT, con el fin de observar su reproducibilidad después de la aplicación del método dando como resultado promedio un 98% de reproducibilidad en muestras de concentraciones conocidas.

En el acápite 5.3 Resultados del estudio experimental se muestran los resultados de esta etapa.

5.2.1.6 Aplicación del Método a Muestras Reales

En esta etapa del estudio experimental se realizó la aplicación del método a muestras de harina de pescado remitidas al laboratorio de Química del ITINTEC por la Empresa Nacional Pesquera S.A. (Pesca-Perú).

En la evaluación de estas muestras se realizó el ensayo del contenido de BHT remanente expresado en gr. de BHT por T.M. de harina aplicando el método materia del estudio.

Las muestras corresponden a diversas zonas del litoral en los cuales se ha hecho uso del

antioxidante sinergista OXIKING-SUPER.

De acuerdo a los resultados obtenidos, tal como se indica en el acápite 5.3 Resultados del Estudio Experimental, el contenido en p.p.m de BHT (Butilhidroxitolueno) remanente de las muestras analizadas supera en general a los 100 gr.. de antioxidante por T.M. de harina.

En el cuadro de resultados se observa que las muestras analizadas corresponden a distintas dosificaciones de antioxidante total.

5.2.2 Equipos y Materiales Empleados

A continuación se indica los distintos equipos utilizados en la etapa experimental.

Espectrofotómetro Ultravioleta Visible

Spectronic 21 Baush & Lomb

Espectrofotómetro de Barrido - Ultravioleta Visible

LAMBDA 4B - Perkin Elmer

Balanza analítica SARTORIUS

Precisión: 0.1 mgr.

EQUIPO para la extracción de grasas (Sohxlet)

Celdas de cuarzo de 1 cm. de luz

Material de vidrio propio del Laboratorio

Vasos de precipitado de 250 y 25 ml.

Baguetas de vidrio

Balones para la extracción de grasas de 250 ml.

Peras de separación de 250 ml

Pipetas volumétricas de 2, 5, 10, 20, 25 ml.

Cartuchos para extracción de grasas

5.2.3 Reactivos Utilizados

Bisulfato Acido de Sodio (p.a)

Hexano (p.a)

Eter etílico (p.a)

Acetonitrilo (p.a)

Solución de Dianisidina: Preparación (200 mgr de o-dianisidina en 40 ml de metanol, dilución a 100 con HCl 1N)

Metanol (p.a)

Nitrito de Sodio al 0.3%

Acido clorhídrico 1N

Cloroformo (p.a)

Estándar de Butilhidroxitolueno (q.p) (BHT)

Aceite de pescado semirefinado y filtrado

Harina de pescado desgrasada

Agua destilada

5.3 RESULTADOS DEL ESTUDIO EXPERIMENTAL

Etapa de Ajuste de la Longitud de Onda Apropriada para el BHT1^o PRUEBA

Equipo Utilizado: Espectofotómetro UV-VIS Spectronic 21
Baush & Lomb

Muestra Probada: Estándar de BHT en Aceite de Pescado-
Semirefinado (150 gr. de BHT por T.M.
de harina)

Blanco empleado: Aceite de Pescado
Semirefinado.

Condiciones de Extracción del BHT:

10 ml Acetonitrilo (p.a)

20 ml Cloroformo (p.a)

Rango de Longitud de Onda Probada:

490 - 530 nm. (nanómetros)

Observaciones: El barrido se realizó en el rango de longitud de onda indicada, efectuándose se el cambio de longitud de onda en forma manual. Se observó poca precisión por parte del equipo utilizado, detectándose la máxima absorbancia en una longitud de onda comprendida entre 520-522 nm. Este rango es proba-

do nuevamente utilizándose otro equipo.

CUADRO N^o 1

EQUIPO: Spectronic 21 Baush & Lomb

Longitudes de onda (λ)	Absorbancias
490 nm	0.555
492 nm	0.572
494 nm	0.587
496 nm	0.603
498 nm	0.624
500 nm	0.638
502 nm	0.650
504 nm	0.664
506 nm	0.672
508 nm	0.683
510 nm	0.689
512 nm	0.692
514 nm	0.699
516 nm	0.702
518 nm	0.703
520 nm	0.704
522 nm	0.704
524 nm	0.703
526 nm	0.700
528 nm	0.694
530 nm	0.682

2º PRUEBA

Equipo Utilizado: Espectrofotómetro de barrido Lambda
4B - Perkin Elmer

Muestras Probadas: Estándares de BHT

Concentraciones: 50, 75, 100, 125 y-
150 gr de BHT por T.M. de harina.

Blanco: Aceite de pescado semirefina-
do.

Condiciones de Extracción del BHT:

10 ml Acetonitrilo (p.a)

20 ml Cloroformo (p.a)

Rango de Longitud de Onda Probada:

350 - 650 nm.

Observaciones: El barrido fue realizado empleando el
programa Scan del equipo.

En las gráficas presentadas se obser-
va que la curva mayor representa una-
ampliación de la curva obtenida a fin
de lograr mejor visualización.

De los resultados que se obtienen en
esta prueba se concluye para el Butil
hidroxitolueno (BHT) una longitud de
onda promedio de 508 nm.

CUADRO N^o 2

Se presenta en este cuadro, las máximas absorbancias encontradas, y la longitud de onda correspondiente a estos valores máximos aprobados en distintos estándares de BHT, utilizando el espectofotómetro de Barrido Lambda 4B - Perkin Elmer.

Se adjunta a manera ilustrativa algunos de los gráficos obtenidos. De los resultados se llegó a la conclusión que, si bien es cierto, se probaron estándares de diferentes concentraciones, sin embargo la longitud de onda, correspondiente al máximo valor de absorbancia está en el orden de 508 nm. y que se ha considerado este valor como promedio para el Butilhidroxitolueno.

$$\lambda \text{ para el BHT} = 508 \text{ nm.}$$

CUADRO N° 2

Longitud de Onda λ	Standard BHT 50 gr/T.M. harina Absorbancia Máxima	Standard BHT 75 gr/T.M. harina Absorbancia Máxima	Standard BHT 100 gr/T.M. harina Absorbancia Máxima	Standard BHT 125 gr/T.M. harina Absorbancia Máxima	Standard BHT 150 gr/T.M. harina Absorbancia Máxima
509.3	0.6325				
511.1	0.4665				
509.5	0.6246				
508.5	0.5535				
507.0		0.8268			
508.7		0.7692			
507.9		0.8432			
509.1		0.7989			
508.5			1.1047		
509.6			0.9159		
506.9			1.1022		
508.3			1.0102		
507.5				1.2003	
506.6				1.2086	
508.2				1.2093	
508.4				1.2096	
507.8					1.3857
508.3					1.3718
508.5					1.3589
507.9					1.3705

CUADRO N° 3

TIEMPO DE ESTABILIDAD PARA EL DESARROLLO DEL COLOR EN EL BHT

CONDICIONES DEL ENSAYO: $\lambda = 508 \text{ nm}$

Vol. Acetonitrilo 10 ml

Vol. Cloroformo 20 ml

Blanco: Aceite de pescado semirefinado

Estándares	Intervalos de Tiempo en minutos para la toma de las lecturas en Abs.									
	5	10	20	25	30	35	40	50	60	
BHT										
gr/T.M. harina										
100	0.523	0.578	0.552	0.555	0.535	0.487	0.513	0.499	0.505	
200	0.699	0.608	0.625	0.673	0.666	0.654	0.645	0.625	0.623	
300	0.744	0.709	0.732	0.774	0.770	0.705	0.717	0.707	0.702	
400	0.856	0.846	0.851	0.864	0.857	0.855	0.852	0.849	0.831	
500	1.443	1.265	1.234	1.268	1.254	1.253	1.238	1.227	1.212	
Blanco	0.007	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.002	0.002	0.000	

Tiempo de estabilidad del color, para

obtener la máxima absorbancia 25 minutos.

CUADRO N° 4

ESTANDARIZACION DE LA CURVA PATRON

	$\lambda = 508 \text{ nm.}$		Concentración		Absorbancias	
			Vs.			
	gr de BHT/TM. harina					
Estándares	Prueba N° 1	Prueba N° 2	Prueba N° 3	Prueba N° 4	Prueba N° 4	Prueba N° 5
BHT. gr/TM. Harina	Absorbancia	Absorbancia	Absorbancia	Absorbancia	Absorbancia	Absorbancia
Blanco	0.002	0.004	0.001	0.002	0.003	0.002
100	0.585	0.551	0.553	0.578	0.500	0.503
200	0.723	0.734	0.689	0.717	0.763	0.721
300	0.868	0.802	0.795	0.789	0.814	0.888
400	0.997	0.994	0.976	0.986	0.911	1.054
500	1.166	1.268	1.481	1.600	1.354	1.196

Nota.- Los datos obtenidos son llevados a un programa de regresión lineal obteniéndose la curva definitiva presentada en el cuadro siguiente

CUADRO N° 5CURVA ESTANDAR

Concentraciòn en gr BHT/T.M. Harina	Absorbancia
0.000	0.000
100	0.5450
200	0.7245
300	0.8248
400	0.9863
500	1.3442

Datos de la curva de regresiòn lineal:

Intercepto: 0.1556

Pendiente: 0.0023

Coficiente de regresiòn lineal: 0.96454

Aplicación del Método a Muestras Experimentales

En el cuadro N^o 6, se presenta los resultados de esta etapa en el que se han considerado muestras con una concentración inicial de 500 y 1000 gr. de Antioxidante (OXYKING-SUPER) por T.M. Harina, estas muestras tienen un contenido inicial de BHT remanente, tal como se indica en el cuadro - adjunto.

Al cabo de 45 días de almacenamiento se ha encontrado el contenido de BHT remanente y se ha comprobado su estabilidad por la prueba de absorción de oxígeno.

CUADRO No. 6

Nº de Muestra preparadas con el Antioxígeno	Concentración de OXYKING-SUPER en gr/T.M. Harina	Contenido Remanente de BHT gr/T.M. harina inicial	Contenido Remanente de BHT gr/T.M. Harina 45 días Almacenamiento	Reproducibilidad (%) Inicial
M-1	500	492.5	126.8	98.5
M-2	500	490.0	120.9	98.0
M-3	500	490.5	124.3	98.1
M-4	500	493.0	127.5	98.6
M-5	500	491.5	126.5	98.3
M-1'	1000	975	253.1	97.5
M-2'	1000	982	242.3	98.2
M-3'	1000	980	248.4	98.0
M-4'	1000	989	255.7	98.9
M-5'	1000	985	254.5	98.5

CUADRO N ° 7

REPRODUCIBILIDAD DEL METODO APLICADO EN MUESTRAS EXPERIMENTALES

Concentración Inicial en gr/T.M. Harina Muestras Preparadas con el Antioxi dante OXIKING-SUPER	Absorbancia de la muestra $\lambda = 508 \text{ nm.}$	Concentración final después de la aplicación del Método en gr/de BHT/T.M. Harina	Reproducibilidad del Método en %
100	0.5321	97.63	98.00
200	0.7102	196.00	98.02
400	0.9723	394.30	98.57
500	1.3350	496.60	98.32

CUADRO N° 8

APLICACION DEL METODO A MUESTRAS REALES

Muestras	Fecha de Producción	Contenido en gr. de Antio-oxidante Total/ T.M. Harina	Relación de Antioxidante OXIKING/ETOXI-SUPER QUINA	Tiempo de Almacenamiento (días)	Contenido de ETOXIQUINA REMANENTE (gr/ T.M. Harina)	Contenido de BHT. Remanente en (gr/T.M. Harina)
Poza 20-Callao	88-02-04	850	2/1	75	26	76
Ruma 133-Supe	88-02-20	697	2/1	59	26	76
Ruma 134-Supe	88-02-20	730	2/1	59	24	77
Poza 48-Callao	88-02-25	850	2/1	54	25	106
Ruma 261-Supe	88-03-28	846	1/1	51	42	249
Ruma 260-Supe	88-03-28	846	1/1	51	41	195
Ruma 258-Ilo	88-03-31	800	2/1	43	42	130
Ruma 286-Ilo	88-03-31	800	2/1	43	45	203
Ruma 300-ILO	88-04-07	750	1/1	36	50	163
Ruma 324-Ilo	88-04-07	750	1/1	36	67	288
Ruma 259-Zona V	88-04-02	800	2/1	70	21	203
Ruma 272-Zona V	88-04-04	800	2/1	68	19	232
Ruma 279-Zona V	88-05-05	800	2/1	40	16	254
Ruma 282-Zona V	88-05-06	800	2/1	39	13	263

5.4 OBSERVACIONES Y DISCUSION DE RESULTADOS

A continuación señalaremos algunas observaciones en cada una de las etapas experimentales, así por ejemplo dentro de la primera etapa se ha considerado una variación de la cantidad de los reactivos acetonitrilo y cloroformo respecto a la técnica original optimizando en 10 ml de acetonitrilo y 20 ml de cloroformo en lugar de 5 ml y 2 ml respectivamente, debido a que, la extracción del BHT en la grasa residual, se necesita mayor cantidad de acetonitrilo a fin de lograr una mejor extracción del BHT, evitando pérdida del producto y obtener así una máxima recuperación.

En la segunda etapa, debido a la inestabilidad del color del BHT, las absorbancias varían durante los primeros minutos, bajando su valor en un primer momento, para luego, después de un cierto tiempo subir nuevamente, hasta lograr un valor estable en la absorbancia, el tiempo que demora el BHT en lograr su estabilidad es alrededor de 25 minutos, después de los cuales, la intensidad del color baja con la consiguiente disminución de la medida de la absorbancia.

Durante la tercera etapa se probó inicialmente para los distintos estándares y blanco una solución stock de BHT disuelta en aceite de pescado con adiciones de harina de pescado desgrasada y los demás reactivos que indica la técnica; posteriormente se efectuaron pruebas empleando sólo solución

stock de BHT preparadas en aceite de pescado semirefinado y previamente filtrado obviándose el uso de la harina de pescado, los resultados en ambos ensayos fueron semejantes y reproducibles de allí que se optó por emplear sólo aceite de pescado.

Durante la extracción de la grasa se probaron dos tipos de solventes: hexano (p.a) y eter etílico (p.a) dando resultados similares.

En la etapa de preparación de las muestras, indicaremos que el peso aproximado de las muestras almacenadas fueron de 250 gr. Se confeccionaron pequeños sacos de yute donde se colocó las muestras, simulando una de las formas en que se almacena en la práctica, colocándolas en un ambiente suficientemente aireado y separadas en si, a fin de evitar un posible calentamiento de la grasa presente en la harina.

Indicaremos también que el porcentaje de recuperación de la grasa, en promedio es de 98% y se ha considerado importante tener en cuenta el tiempo óptimo de extracción en 4.5- horas con los solventes indicados, así como la precisión de la pesada de la muestra.

En la etapa del desarrollo colorimétrico, al efectuar la extracción del BHT con el acetonitrilo, la agitación no debe ser muy vigorosa a fin de no emulsionar la muestra y

permitir una buena separación del BHT, contenida en la grasa del balón; nuevamente indicaremos acá que el empleo de 5 ml de acetonitrilo, tal como indica la técnica original, no son suficientes para lograr una completa separación y en este paso se probaron diferentes cantidades de acetonitrilo (5,6, 8 y 10 ml) con el objetivo de lograr la máxima separación del BHT con 10 ml. de acetonitrilo evitándose pérdida del producto.

De la misma manera, durante la extracción con cloroformo, la adición de 2 ml., según la técnica original no son suficientes para lograr una buena separación de fases dentro de la pera; se probaron distintas cantidades de cloroformo (2,5,10 y 20 ml) a fin de lograr una mejor separación se utilizó 20 ml del solvente, evitádo de esta manera que el extracto acuoso quede adherido a las paredes inferiores de la pera de separación, facilitando de esta forma la toma de la muestra en un celda de cuarzo (de 1 cm de luz) para la medidá de su intensidad colorimétrica.

En la aplicación del método a muestras reales, los resultados obtenidos son los correspondientes a muestras de harina de pescado remitidos al laboratorio por la Empresa Nacional Pesquera S.A. (Pesca Perú). Podemos indicar que el contenido de BHT remanente en dichas muestras, supera los 100 gramos de Antioxidante por T.M. Harina; estos resultados encontrados están en concordancia con la designación internacional IMCO (Indicada en capítulos anteriores) que establece

que una muestra de harina de pescado debe contener como mínimo 100 gr. de "Antioxidante" remanente por T.M. Harina (referidos al termino de "Antioxidantes", como remanente de ETOXIQUINA, ó remanente de BHT).

En el caso de tres muestras que presentan un contenido menor de 100 gr. de BHT por T.M. Harina remanente, se debe considerar el contenido en gr/T.M. de ETOXIQUINA remanente - así como el de lecitina, componentes estos del Antioxidante OXYKING-SUPER, los que en forma conjunta producen el efecto antioxidante total.

En estas muestras se determinó la estabilidad a la autocombustión con el test de la bomba de oxígeno, probando de esta manera que el efecto antioxidante total está dada por tres consideraciones: primero la acción antioxidante simple (dado por el contenido de ETOXIQUINA remanente), segundo el efecto antioxidante de los subproductos (dado por el contenido de lecitina presente en los antioxidantes) y tercero el efecto sinérgico (dado por el contenido remanente de BHT).

Este nuevo criterio de considerar el efecto antioxidante total, para la evaluación real de un antioxidante empleado en la industria de la harina de pescado, a fin de determinar su estabilidad a la oxidación y autocombustión durante el almacenamiento y transporte debe

ser tomado en cuenta por las empresas productoras y envasadoras de la industria de la harina de pescado, a fin de lograr tal como se indica en la evaluación económica de este estudio, una disminución en el consumo de antioxidante y, por consecuencia un ahorro de divisas por parte del estado.

CAPITULO VI

EVALUACION ECONOMICA

6.1 CONSUMO DE ANTIOXIDANTES

El consumo de antioxidantes dentro de la industria de producción de harina de pescado en el Perú, se ha limitado al empleo de la ETOXIQUINA 100% pura, en sus diferentes nombres comerciales.

En el presente trabajo se ha considerado los consumos históricos a partir del año 1,984 indicando, además de la ETOXIQUINA 100% pura, el uso de nuevos antioxidantes sinérgicos a partir del año 1,987.

Se presenta también los consumos estimados de antioxidantes en el período 1989-1993.

6.1.1 Consumo Histórico de Antioxidantes-Período 1984-1988.

En el cuadro N^o 9 se presenta el consumo histórico y sus costos respectivos, para el empleo de la ETOXIQUINA 100% pura a partir del año 1,984 y de las mez

clas sinergistas a partir del año 1987.

En el período 1984-1986 se utilizó la ETOXIQUINA con el nombre comercial SANTOQUIN de la Firma MONSANTO, en una concentración de 800 gr. de Antioxidante por tonelada de harina.

En el período 1987-1988, se utiliza ETOXIQUINA, con nombre comercial ABIQUIN, y se inicia el uso de las mezclas sinergistas; como se observa en el cuadro respectivo el costo para el consumo en este período es menor al emplearse la mezcla sinergista 2/1, que significa el empleo de 1 parte de ETOXIQUINA con dos partes de OXYKING-SUPER para la misma dosificación de 800 gr de Antioxidante por tonelada de harina que es la dosificación promedio empleado en la industria harinera; sin embargo se ha realizado pruebas con dosificaciones menores, tal como las indicados en los cuadros N°10 y N°11, es decir 500 y 250 gr de Antioxidante por tonelada de harina, proporcionando, como se ha indicado en el CAPITULO V - Estudio Experimental, resultados estables a la oxidación, estos resultados que se muestran en los cuadros N°10 y N°11 son los consumos estimados y sus costos para el empleo de la ETOXIQUINA pura y las mezclas sinergistas.

CUADRO N° 9

CONSUMO HISTORICO Y SUS COSTOS, PARA EL EMPLEO DE LA ETOXIQUINAPURA Y EN MEZCLAS SINERGISTAS, COMO ANTIOXIDANTE

(Dosificación : 800 gr de antioxidante/tonelada de harina)

AÑO	ETOXIQUINA (1)		MEZCLA : 1/1 (2)		MEZCLA : 2/1 (3)	
	CONSUMO (en Kg)	COSTO (en US\$)	CONSUMO (en Kg)	COSTO (en US\$)	CONSUMO (en Kg)	COSTO (en US\$)
1984	121880	548460				
1985	171493	771718				
1986	287384	1293228				
1987	291291	1383633	291291	1115645	291291	1026316
1988	545869	264764	545869	2117971	545869	<u>1941473</u> /

- (1) Entre los años 1984 y 1986 se empleó Santoquin, mientras que en los años 1987 y 1988 se usó Abiquin.
- (2) Mezcla de una parte de Abiquin y una del Oxiking-Super (en masa).
- (3) Mezcla de una parte de Abiquin y dos del Oxiking-Super (en masa).

CUADRO N° 10

CONSUMO ESTIMADO Y SUS COSTOS, PARA EL EMPLEO DE LA ETOXIQUINAPURA Y EN MEZCLAS SINERGISTAS, COMO ANTIOXIDANTE

(Dosificación: 500 g de antioxidante/tonelada de harina)

AÑO	ETOXIQUINA (1)		MEZCLA : 1/1 (2)		MEZCLA 2/1 (3)	
	CONSUMO (en Kg)	COSTO (en US\$)	CONSUMO (en Kg)	COSTO (en US\$)	CONSUMO (en Kg)	COSTO (en US\$)
1984	76175	342788				
1985	107183	482324				
1986	179615	808268				
1987	182057	864771	182057	697278	182057	641447
1988	341168	1654665	341168	1323732	341168	1213421

(1) Entre los años 1984 y 1986 se empleó Santoquin, mientras que en los años 1987 y 1988 se usó Abiquin.

(2) Mezcla de una parte de Abiquin y una del Oxiking-Super (en masa).

(3) Mezcla de una parte de Abiquin y dos del Oxiking-Super (en masa).

CUADRO N° 11

CONSUMO ESTIMADO Y SUS COSTOS, PARA EL EMPLEO DE LA ETOXIQUINA

PURA Y EN MEZCLAS SINERGISTAS, COMO ANTIOXIDANTE

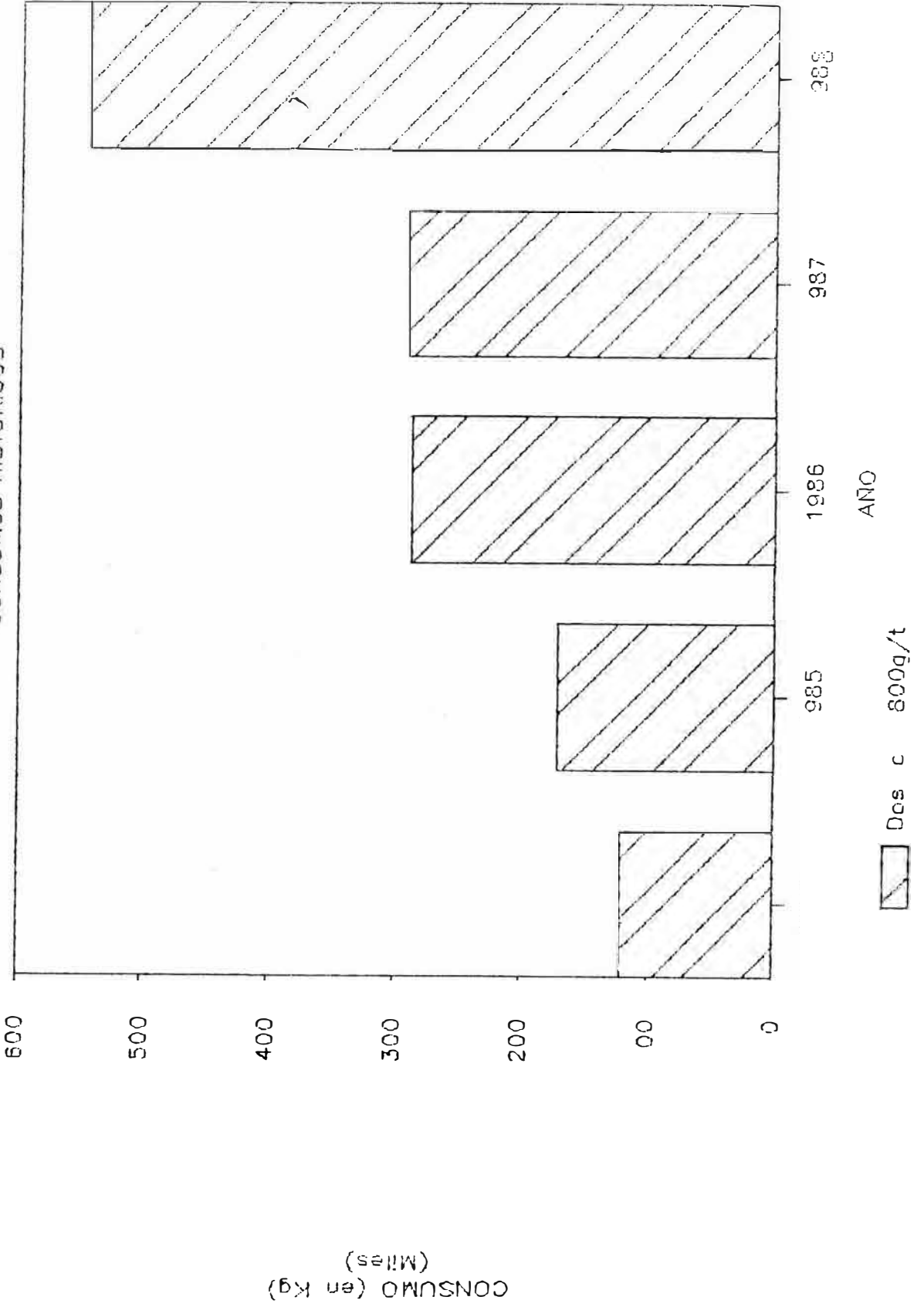
(Dosificación : 250 g de antioxidante/tonelada de harina)

AÑO	ETOXIQUINA (1)		MEZCLA : 1/1 (2)		MEZCLA : 2/1 (3)	
	CONSUMO (en Kg)	COSTO (en US\$)	CONSUMO (en Kg)	COSTO (en US\$)	CONSUMO (en Kg)	COSTO (en US\$)
1984	38088	171394				
1985	53592	241162				
1986	89808	404134				
1987	91029	432385	91029	348639	91029	320724
1988	170584	827332	170584	661866	170584	606710

- (1) Entre los años 1984 y 1986 se empleó Santoquin, mientras que en los años 1987 y 1988 se usó Abiquin.
- (2) Mezcla de una parte de Abiquin y una del Oxiking-Super (en masa).
- (3) Mezcla de una parte de Abiquin y dos del Oxiking-Super (en masa).

ANTIOXIDANTES DE LA HARINA DE PESCADO

CONSUMOS HISTORICOS



6.1.2 Proyecciones de Consumo-Período 1989-1993.

En los cuadros presentados a continuación se ha considerado las proyecciones de consumo para el período 1989-1993, así como los costos para el empleo de la ETOXIQUINA pura y las mezclas sinergistas, considerando la dosificación usual en la industria de 800 gr de Antioxidante por tonelada de harina (cuadro N^o12)- y las dosificaciones de 500 y 250 gr de Antioxidante por tonelada que han sido probadas dando como resultado un producto estable. (cuadros N^o13 y N^o14).

En estos cuadros se observa que los costos en las mezclas sinergistas es mucho menor que en el caso de la ETOXIQUINA pura, y la mezcla sinergista 2/1 (2 partes de Oxyking-Super y una parte de ETOXIQUINA) es la que proporciona el costo menor y por lo tanto la más óptima.

CUADRO N°12

PROYECCIONES DE CONSUMO Y SUS COSTOS, PARA EL EMPLEO DEL ABIQUINPURO Y EN MEZCLAS SINERGISTAS, COMO ANTIOXIDANTE

(Dosificación : 800 g de antioxidante/tonelada de harina)

AÑO	ABIQUIN		MEZCLA : 1/1		MEZCLA : 2/1 (2)	
	CONSUMO (en Kg)	COSTO (en US\$)	CONSUMO (en Kg)	COSTO (en US\$)	CONSUMO (en Kg)	COSTO (en US\$)
1989	573918	2894844	573918	2315876	573918	2122886
1990	670696	3518310	670696	2814648	670696	2580094
1991	767474	4187022	767474	3349617	767474	3070483
1992	864251	4903601	864251	3922880	864251	3595974
1993	961029	5670807	961029	4536645	961029	4158592

(1) Mezcla de una parte de Abiquin y una del Oxiking-Super (en masa).

(2) Mezcla de una parte de Abiquin y dos del Oxiking-Super (en masa).

CUADRO N°13

PROYECCIONES DE CONSUMO Y SUS COSTOS, PARA EL EMPLEO DEL ABIQUIN

PURO Y EN MEZCLAS SINERGISTAS, COMO ANTIOXIDANTE

(Dosificación : 500 g de antioxidante/tonelada de harina)

AÑO	ABIQUIN		MEZCLA : 1/1 (1)		MEZCLA : 2/1 (2)	
	CONSUMO (en Kg)	COSTO (en US\$)	CONSUMO (en Kg)	COSTO (en US\$)	CONSUMO (en kg)	COSTO (en US\$)
1989	358699	1809278	358699	1447422	358699	1326804
1990	419185	2198944	419185	1759155	419185	1612559
1991	479671	2616889	479671	2093511	479671	1919052
1992	540157	3064750	540157	2451800	540157	2247484
1993	600643	3544254	600643	2835403	600643	2599120

(1) Mezcla de una parte de Abiquin y una del Oxiking-Super
(en masa).

(2) Mezcla de una parte de Abiquin y dos del Oxiking-Super
(en masa).

CUADRO N°14

PROYECCIONES DE CONSUMO Y SUS COSTOS, PARA EL EMPLEO DEL ABIQUINPURO Y EN MEZCLAS SINERGISTAS, COMO ANTIOXIDANTE

(Dosificación : 250 g de antióxidante/tonelada de harina)

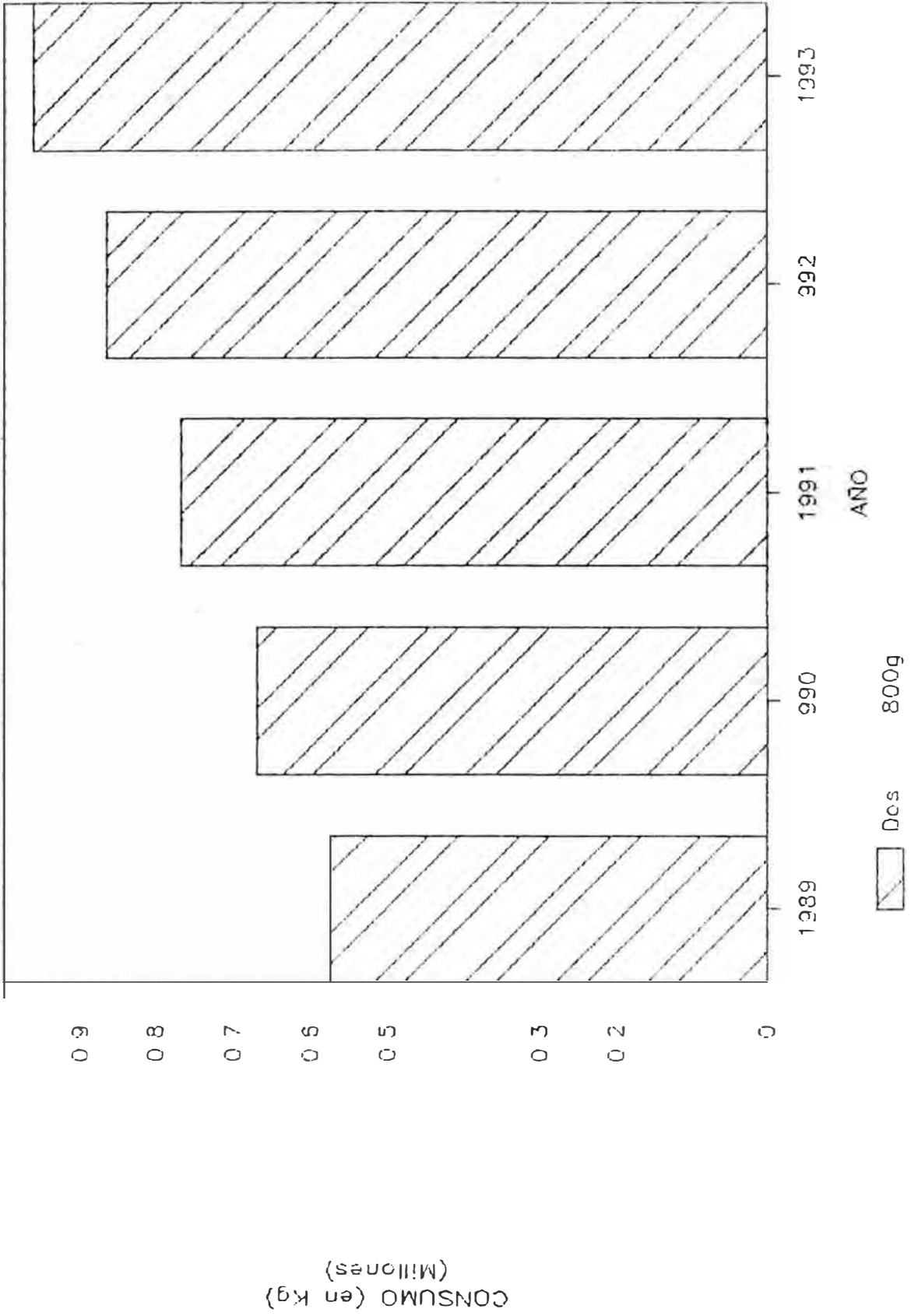
AÑO	ABIQUIN		MEZCLA : 1/1 (1)		MEZCLA : 2/1 (2)	
	CONSUMO (en Kg)	COSTO (en US\$)	CONSUMO (en Kg)	COSTO (en US\$)	CONSUMO (en Kg)	COSTO (en US\$)
1989	179350	904639	179350	723711	179350	663402
1990	209593	1099472	209593	879578	209593	806279
1991	239836	1308444	239836	1046755	239836	959526
1992	270079	1532375	270079	1225900	270079	1123742
1993	300322	1772127	300322	1417702	300322	1299560

(1) Mezcla de una parte de Abiquin y una del Oxiking-Super
(en masa).

(2) Mezcla de una parte de Abiquin y dos del Oxiking-Super
(en masa).

ANTIOXIDANTES DE LA HARINA DE PESCADO

CONSUMOS PROYECTADOS



6.2 PRECIOS DE ANTIOXIDANTES

A continuación se muestran los precios de los antioxidantes más usados expresados en dólares americanos - por kilogramo de antioxidante a partir del período 1984 - 1988, considerando además las proyecciones para el período- 1989 - 1993, así como el ahorro por diferencia de precios - considerando los antioxidante ETOXIQUINA 100% puro y las mezclas sinergistas.

6.2.1 Precios Históricos de Antioxidantes

En cuadro N^o15 se muestra los precios históricos de los antioxidantes usados en el período 1984-1988 - estos antioxidantes son los siguientes:

- 1.- Rexolín, ETOXIQUINA pura que tiene el mayor precio en el mercado nacional.
- 2.- SANTOQUIN, ETOXIQUINA pura, cuyo precio se ha incrementado desde el año 1984, manteniendose sus precios ligeramente menor que el anterior citado.
- 3.- ABIQUIN., ETOXIQUINA pura, con el precio más bajo en lo que respecta a este tipo Antioxidante.,
- 4.- OXIKING-SUPER, Antioxidante sinergista , con el precio más bajo en el mercado nacional.

6.2.2 Proyección de precios de los Antioxidantes en el período 1989 - 1993

En el cuadro N^o 16 se muestra la proyección de precios de los Antioxidantes más usados para el período 1989 - 1993.

Se ha utilizado para esta proyección una tasa de incremento del 4% anual, que es la variación que han sufrido los precios históricos en el período 1984 - 1993.

Según este cuadro, se observa que los precios correspondientes al OXYKING-SUPER son los menores en el mercado nacional.

6.2.3 Ahorro por diferencia de precios

En el siguiente cuadro, N^o 17 se muestra el ahorro por diferencia de precios, comparando a la ETOXIQUINA 100% pura y las mezclas sinergistas en las dos proporciones:

Mezcla 1/1 (1 parte de ETOXIQUINA y 1 parte del Antioxidante OXYKING-SUPER).

Mezcla 2/1 (1 parte de ETOXIQUINA y 2 partes del Antioxidante (OXYKING-SUPER)).

La comparación por diferencia de precios se ha

realizado considerando los tres tipos de ETOXIQUINA - 100% pura de nombres comerciales que se han utilizado en la industria; de esto se deduce que la mezcla sinérgica 2/1 resulta la más óptima para el año 1987 y 1988.

Los cuadros N^o5 y N^o6 muestran los costos histórico y proyectado respectivamente para los antioxidantes empleados en harina de pescado.

CUADRO N°15

PRECIOS HISTORICOS DE LOS ANTIOXIDANTES MAS USADOS

(en US\$/Kg)

AÑO	TIPOS DE ANTIOXIDANTES			
	REXOLIN (1)	SANTOQUIN (2)	ABIQUIN (3)	OXIKING-SUPER (4)
1984		4,50		
1985		4,50		
1986		4,50		
1987	5,84	4,76	4,75	2,91
1988	5,85	5,35	4,85	2,91

- (1) Etoxiquina pura, Marca Registrada de Química Suiza
- (2) Etoxiquina pura, Marca Registrada de Monsanto.
- (3) Etoxiquina pura.
- (4) Antioxidante sinergista.

CUADRO N°16

PROYECCIONES DE PRECIOS DE LOS ANTIOXIDANTES MAS USADOS

(en US\$/Kg)

AÑO	TIPOS DE ANTIOXIDANTES			
	REXOLIN (1)	SANTOQUIN (2)	ABIQUIN (3)	OXIKING-SUPER (4)
1989	6,08	5,56	5,04	3,03
1990	6,33	5,79	5,25	3,15
1991	6,58	6,02	5,46	3,27
1992	6,84	6,26	5,67	3,40
1993	7,12	6,51	5,90	3,54

(1) Etoxiquina pura, Marca Registrada de Química Suiza

(2) Etoxiquina pura, Marca Registrada de Monsanto.

(3) Etoxiquina pura.

(4) Antioxidante sinergista.

Tasa de incremento usada en

la proyección :

4,00 % anual.

CUADRO N° 17

AHORRO POR DIFERENCIA DE PRECIOS

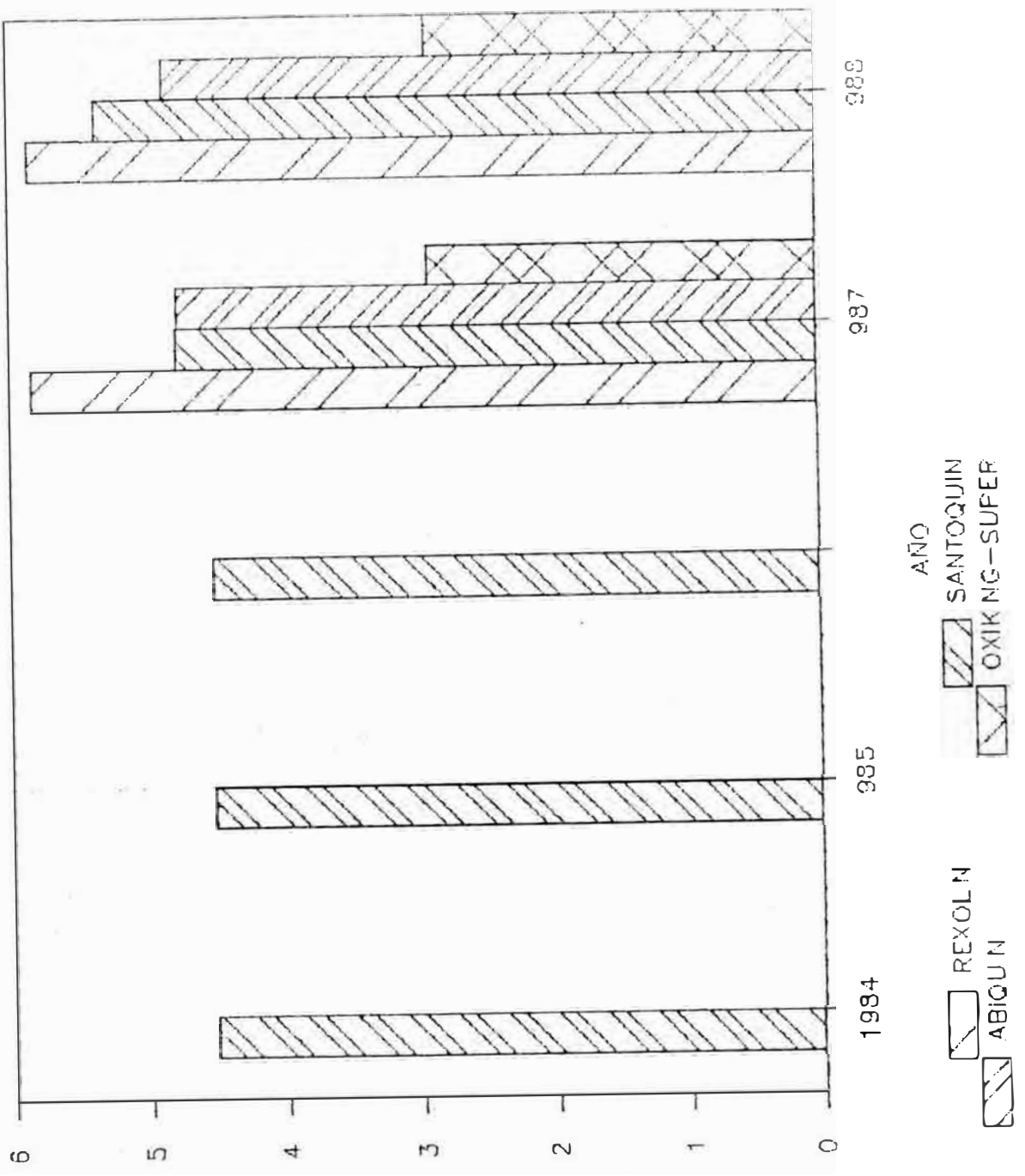
(en US\$/Kg de antioxidante)

AÑO	ANTIOXIDANTES EMPLEADOS	REXOLIN CON OXIKING-SUPER	SANTOQUIN CON OXIKING-SUPER	ABIQUIN CON OXIKING-SUPER
1987	Etoxiquina pura	0,00	0,00	0,00
1987	Mezcla: 1/1 (©)	1,47	0,92	0,92
1987	Mezcla: 2/1 (©)	1,95	1,23	1,23
1988	Etoxiquina pura	0,00	0,00	0,00
1988	Mezcla: 1/1 (©)	1,47	1,22	0,97
1988	Mezcla: 2/1 (©)	1,96	1,63	1,29

(©) Mezcla sinergista entre el Oxiking-Super y las etoxiquinas puras.

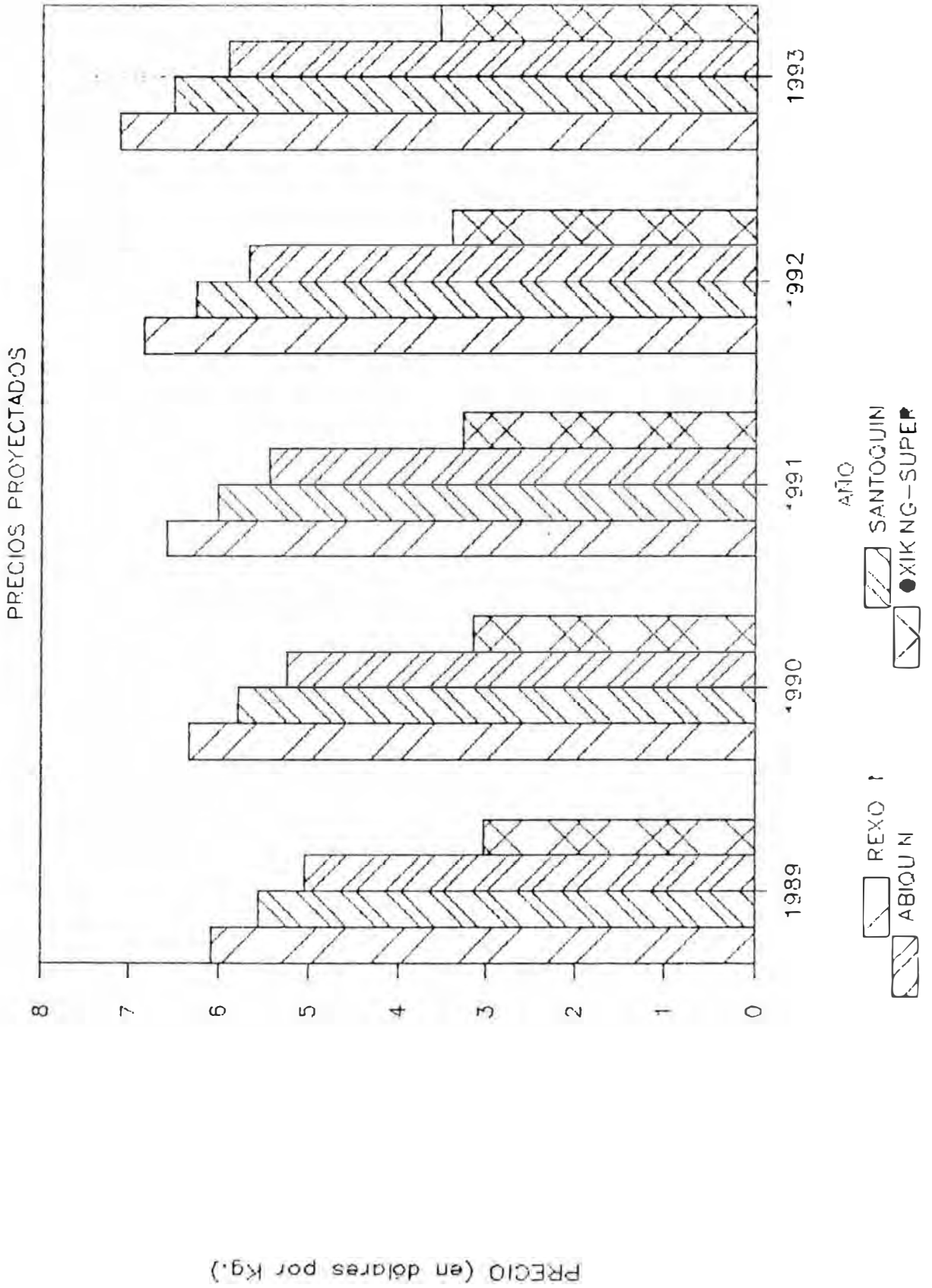
ANTIOXIDANTES DE LA HARINA DE PESCADO

PRECIOS HISTORICOS



PRECIO (en dólares por Kg.)

ANTIOXIDANTES DE LA HARINA DE PESCADO



6.3 AHORRO DE DIVISAS POR SUSTITUCION

Se ha considerado en este acápite el ahorro potencial de divisas por sustitución para el período 1987 - 1988, considerando además de la dosificación usual en la industria - de 800 gr de Antioxidante por tonelada de harina, las dosificaciones estimadas de 500 y 250 gr/Tn. que han sido estudiados y verificados dando el resultado de un producto estable a la oxidación, así como el ahorro proyectado para el período 1989 - 1993.

6.3.1 Ahorro potencial de divisas por sustitución período 1987 - 1988

En el cuadro N^o 18 se indica el ahorro potencial de divisas por sustitución parcial del Antioxidante - ETOXIQUINA pura 100 % (ABIQUIN) con las mezclas sinergistas: 2/1 y 1/1 para la dosificación de 800 gr/T.M. harina. Se observa que tanto para los años 1987 y 1988 los ahorros por sustitución son mayores para la mezcla sinergista 2/1 (1 parte de Abiquin y 2 partes de OXIKING-SUPER) superando los 700,000 dólares para el año 1988.

En los cuadros N^o 19 y 20, para las dosificaciones de 500 y 250 gr/T.M. de harina se observa que el mayor ahorro potencial por sustitución corresponde a la mezcla sinergista 2/1.

6.3.2 Ahorro Proyectado de divisas por sustitución período
1989 - 1993

En los cuadros N°21, 22, 23 se muestran los ahorros proyectados de divisas por sustitución parcial de la ETOXIQUINA 100 % (ABIQUIN) con las mezclas sinergistas. Para las dosificaciones de 800, 500 y - 250 gr de Antioxidante/T.M. de harina.

En los tres cuadros presentados el mayor ahorro proyectado de divisas corresponde a la mezcla sinergista 2/1 (una parte de ABIQUIN) y dos partes de OXIKING-SUPER)

De esta manera se considera que el antioxidante-sinergista OXIKING-SUPER en la mezcla 2/1 es la más - óptima para los distintos dosificaciones empleados.

CUADRO N°18

AHORRO POTENCIAL DE DIVISAS
POR SUSTITUCION PARCIAL DEL
ABIQUIN CON MEZCLAS SINERGISTAS

(Dosificación : 800 g/t harina)

AÑO	AHORRO POTENCIAL (en US\$)		
	ABIQUIN	MEZCLA 1/1	MEZCLA 2/1
1987	0	267988	357317
1988	0	529493	705990
Mezcla 1/1	Una parte de Abiquin y una de Oxiking-Super.		
Mezcla 2/1	Una parte de Abiquin y dos de Oxiking-Super.		

CUADRO N° 19

AHORRO POTENCIAL DE DIVISAS
POR SUSTITUCION PARCIAL DEL
ABIQUIN CON MEZCLAS SINERGISTAS

(Dosificación : 500 g/t harina)

AÑO	AHORRO POTENCIAL (en US\$)		
	ABIQUIN	MEZCLA 1/1	MEZCLA 2/1
1987	0	167492	223323
1988	0	330933	441244
Mezcla 1/1	Una parte de Abiquin y una de Oxiking-Super.		
Mezcla 2/1	Una parte de Abiquin y dos de Oxiking-Super.		

CUADRO N° 20

AHORRO POTENCIAL DE DIVISAS
POR SUSTITUCION PARCIAL DEL
ABIQUIN CON MEZCLAS SINERGISTAS

(Dosificación : 250 g/t harina)

AÑO	AHORRO POTENCIAL (en US\$)		
	ABIQUIN	MEZCLA 1/1	MEZCLA 2/1
1987	0	83746	111662
1988	0	165466	220622
Mezcla 1/1	Una parte de Abiquin y una de Oxiking-Super.		
Mezcla 2/1	Una parte de Abiquin y dos de Oxiking-Super.		

CUADRO N° 21

AHORRO PROYECTADO DE DIVISAS
POR SUSTITUCION PARCIAL DEL
ABIQUIN CON MEZCLAS SINERGISTAS

(Dosificación : 800 g/t harina)

AÑO	AHORRO PROYECTADO (en US\$)		
	ABIQUIN	MEZCLA 1/1	MEZCLA 2/1
1989	0	578969	771959
1990	0	703662	938216
1991	0	837404	1116539
1992	0	980720	1307627
1993	0	1134161	1512215
Mezcla 1/1	Una parte de Abiquin y una de Oxiking-Super.		
Mezcla 2/1	Una parte de Abiquin y dos de Oxiking-Super.		

CUADRO N° 22

AHORRO PROYECTADO DE DIVISASPOR SUSTITUCION PARCIAL DELABIQUIN CON MEZCLAS SINERGISTAS

(Dosificación : 500 g/t harina)

AÑO	AHORRO PROYECTADO (en US\$)		
	ABIQUIN	MEZCLA 1/1	MEZCLA 2/1
1989	0	361856	482474
1990	0	439789	586385
1991	0	523378	697837
1992	0	612950	817267
1993	0	708851	945134
Mezcla 1/1	Una parte de Abiquin y una de Oxiking-Super.		
Mezcla 2/1	Una parte de Abiquin y dos de Oxiking-Super.		

CUADRO N° 23

AHORRO PROYECTADO DE DIVISASPOR SUSTITUCION PARCIAL DELABIQUIN CON MEZCLAS SINERGISTAS

(Dosificación : 250 g/t harina)

AÑO	AHORRO PROYECTADO (en US\$)		
	ABIQUIN	MEZCLA 1/1	MEZCLA 2/1
1989	0	18092	241237
1990	0	219894	293193
1991	0	261689	348918
1992	0	306475	408633
1993	0	354425	472567
Mezcla 1/1	Una parte de Abiquin y una de Oxiking-Super.		
Mezcla 2/1	Una parte de Abiquin y dos de Oxiking-Super.		

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1.- Food Chemical Codex. Committee on Codex Specifications.
Food & Nutrition Board.
National Academy Press, Washington, D.C. 1981
- 2.- BADUI, DERGAL SALVADOR, Química de los Alimentos; Departamento
de Alimentos, División de Estudios de Post grado.
Facultad de Química, Universidad Autónoma de Mexico Edito
rial Alhambra, España 1981.
- 3.- CODEX ALIMENTARIO DE LA FAO-OMS.
Normas para aditivos-Alinor, 76/41
Biblioteca del Instituto de Investigación Tecnológica Indus-
trial y de Normas Técnicas - ITINTEC.
- 4.- ITOSU WAUKE, JUAN - SAGAWA MOMY, JUAN.
Empleo del Antioxidante BHT en harina de anchoveta Tesis de-
Ingeniero Pesquero U.N.F.V.
Lima, 1969.
- 5.- Enciclopedia, Tecnología química Tomo II
Raymond E. Kirk & Donald Othmar
Primera Edición en Español, 1961
Unión Tipográfica. Editorial Hispano-Americana.
- 6.- SANTANA SUAREZ RUBEN
Empleo de Antioxidante y aditivos en la preservación de la -
harina de tarwi.

Tesis de Ingeniero en Industrias Alimentaria U.N.A.

Lima, 1986.

- 7.- LEA, C.H.
Symposium on Foods: Lipids and their oxidation. Oregon Stat
University. The Avi Publishing Company, Inc. (1962).
- 8.- LUNDBERG, W.O.
Oxidation and Antioxidants, Vol. I. Interscience Publisher -
Inc. N.Y. 1961.
- 9.- Merck Index, Décima Edición, Pag. 3703.
- 10.- De KONING, A.J. FAT-SCIENCE TECHNOLOGY, Vol. 89, 103 ff,
March 1989.
- 11.- SPARK, A.A.
Ethoxiquin in fish meal,
Fishing Industry Research Institute, University of Cape Toun
Private Bag, Ron debosch 7700, South Africa JAOCS, Vol. 59,
N^o 4 (April 1982), Pag. 187
- 12.- DE KINING, A.J. et al, FETTE, SEIGEN, ANSTRICHMITTEL, Vol. -
88, 405, October 1986.
- 13.- LIM, J. AND OLCOTT, H.S. University of California JOUR. OF
AGRIC. & FOOD CHEMISTRY, Vol 23, N 4, 1975.
- 14.- SPARK, A.A. 23rd FIRI ANNUAL REPORT,
Pag. 59, 1969.

- 15.- ROOS, R. WISSENWERTS UEBER ANTIOXIDANTEN,
Maarden Technical Publication,
Hamburg 1982, Pages 22 and 23.
- 16.- OLCOTT, H.S. and VAN DER VEEN, J. Role of Individual
Phospholipids as Antioxidants, Department of Nutritional
Sciences, Institute of Marine Resources, University of Cali-
fornia, Berkeley, 4, California.
- 17.- D. PEARSON. Técnicas de Laboratorio para el Análisis de Ali-
mentos.
Editorial Acribia S.A., 1986.
- 18.- SOTO RODRIGUEZ, E. Estudio del Enranciamiento de Grasas.
Centro de Investigación del Servicio de Piensos Compuestos,
Madrid, 1966.
- 19.- Instituto de Investigación Industrial y de Normas Técnicas-
ITINTEC. Norma Técnica Nacional-ITINTEC N^o 204,035, Octubre,
1985 - Harina de pescado Clasificación y requisitos.
- 20.- Empresa de Certificaciones Pesqueras S.A. (CERPER)
Normas y Técnicas de Análisis para el control de calidad de
la harina de pescado.
- 21.- Instituto de Investigación Industrial y de Normas Técnicas -
ITINTEC.
Norma Técnica Nacional ITINTEC N^o 204,036 Marzo, 1985 - Hari-
na de Pescado. Determinación del Antioxidante ETOXIQUINA

por el Método Fluorométrico.

- 22.- Inter Governmental Maritime Consultive Organization (IMCO)
Volumen IV - Class 9- UN- N 2216 IMDG Code-page- 9020-2,
London, Oct. 23, 1979.

- 23.- Official Methods of Analysis of the Association of Official
Analytical Chemists.
Editor: William Hornitz, Décimo Tercera Edición, 1980.

- 24.- Empresa Nacional Pesquera S.A. (Pesca-Perú)
Diagrama de Flujo del Proceso de obtención de la Harina de
Pescado.